ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY
FEB 26 '62

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

92. BAND, 6. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 35 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 30. DEZEMBER 1961)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1961

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz wie nur möglich gefaßt sein und der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter" von Jansen und Mackensen (VDI-Verlag und Verlag Chemie, 1959) entsprechen; Abbildungen und Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

92. Band / 6. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Benesovsky, F., und **E. Rudy.** Untersuchungen im System Uran—Thorium—Kohlenstoff 1176

Derkosch, J. Spektroskopische Studien an Chinoxalonen 1107

Derkosch, J., O. E. Polansky, E. Rieger und **G. Derflinger.** Über Benzazole, 2. Mitt.: Die UV-Spektren der Benzazole 1131

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Spektroskopische Studien an Chinoxalonen

Von

J. Derkosch

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. August 1961)

IR-spektroskopisch wird bewiesen, daß dem 2-(4′-Methoxybenzyl)-chinoxal-3-on die Amidstruktur und nicht jene eines 2-Hydroxy-chinoxalinderivates zukommt. Der Vergleich der UV-Spektren beweist die gleichartige Struktur bei N-Alkylderivaten bzw. anders kernsubstituierten Derivaten des Chinoxalons.

Bei der Darstellung verschiedener Derivate des Chinoxalons (I) durch *Pailer* und *Pruckmayr*[1] ergab sich die Frage, ob diese in ihrer Lactamform (I) oder als Abkömmlinge des Hydroxychinoxalins (II) vorlägen. Ebenso war die Frage zu klären, ob Alkylderivate als N-Alkylderivate der Lactamform oder als O-Alkylderivate der Lactimform zu formulieren wären.

Im Verlaufe der synthetischen Arbeiten wurde wohl bewiesen, daß bei Alkylierung des Chinoxalons (I) die gleiche Verbindung gebildet wird, wie sie bei einer analogen Synthese aus einem entsprechend alkylierten Diamin (III) erhalten wird. Jedoch sollten auch davon unabhängige Beweise die Richtigkeit der Chinoxalonstruktur I gegenüber der Lactimstruktur II erhärten.

Schon *Specker* und *Gawrosch*[2] hatten an α-Pyridonen die Lactamstruktur und den Ausschluß der Lactimstruktur bewiesen. *Mason*[3] untersuchte unter anderen Verbindungen auch das Chinoxalon und gab für dieses IR-Banden bei 3384 und 1673 cm^{-1} (in Lösung) bzw. 3258 und 1642 cm^{-1} (im festen Zustand) für die ν-N—H-respektive die ω-C=O-Schwingung an. Diese Werte bewiesen das Vorliegen einer Lactamstruktur auch im Falle des Chinoxalons. Auch die Verschiebungseffekte

[1] *M. Pailer* und *G. Pruckmayr*, unveröffentlicht. Vgl. auch Dissertation *G. Pruckmayr*, Univ. Wien 1960.

[2] *H. Specker* und *H. Gawrosch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1338 (1942).

[3] *S. F. Mason*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 4874.

beim Wechsel des Aggregatzustandes liegen dabei durchaus erwartungsgemäß [4].

Alle diese Befunde legten es nahe, für die Chinoxalonderivate eine Struktur gemäß dem Formelbild I anzunehmen. Zweifel daran ergaben sich dadurch, daß geringfügige Änderungen der Substitution am Benzolring des Chinoxalons selbst, z. B. Einführung von Methoxylgruppen, zu auffallenden Änderungen des Schmelzpunktes und der Fluoreszenzintensität führten. Parallel damit zeigten die IR-Spektren dieser Substanzen im festen Zustand — Lösungsspektren waren wegen Schwerlöslichkeit kaum zugänglich — geringe, aber doch deutlich merkbare Änderungen an einer breiten Bande um 3000 cm^{-1}, von der a priori nicht zu entscheiden war, ob sie von einer N—H- oder einer O—H-Streckschwingung herrührt. Eine Entscheidung durch Aufnahme von Lösungsspektren, die eine eindeutige Unterscheidung von N–H- und O–H-Schwingungen ermöglichen würden, war zunächst wegen der Schwerlöslichkeit, bzw. zu geringen Bandenintensität nicht möglich. Weiters erwies sich die starke Bande bei 1650—1670 cm^{-1}, die in allen hier untersuchten Chinoxalonderivaten im festen Zustand beobachtet wird, als wenig verschoben in den Lösungsspektren, soweit solche zugänglich waren; wegen der erheblich größeren Intensität dieser Bande waren Lösungsspektren in diesem Gebiet wenigstens fallweise zugänglich.

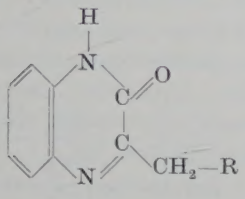
Der spektroskopische Beweis, daß auch bei allen hier vorliegenden Verbindungen, deren Synthese und Eigenschaften ausführlich von *Pruckmayr* untersucht wurden[1], die Lactamform I vorliegt, gelang über das IR-Spektrum des 2-(4′-Methoxybenzyl)-chinoxal-3-ons (IV) und durch Vergleich der UV-Spektren der hier untersuchten Chinoxalone. Die genannte Verbindung erwies sich als die leichtest lösliche Verbindung aller vorliegenden. Immerhin war sie noch so schwer löslich, daß erst bei 30 mm Schichtdicke brauchbare Spektren der Verbindung (in CCl_4) zu erhalten waren.

Der Einfachheit halber seien hier nur 3 Verbindungen aus der Fülle der untersuchten herausgegriffen. Sie sind als charakteristisch anzusehen, die übrigen bringen demgegenüber keine Erweiterung der Beweise.

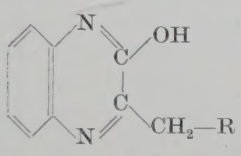
In der Tabelle 1 sind die IR-Spektren dieser drei Verbindungen, deren richtige Strukturen, die vorweggenommen seien, durch die Formeln IV—VI wiederzugeben sind, aufgenommen als KBr-Preßlinge, angeführt. Während die Verbindungen IV und VI eine breite, den C—H-Streckschwingungen überlagerte Bandengruppe mit hervorzuhebenden Maxima bei 3150, 2770 und 2710 cm^{-1} zeigen, fehlt diese in der Alkylverbindung V völlig. Besonders der Bandenast unterhalb 2800 cm^{-1} erinnert etwas an eine Bandengruppe, wie sie im IR-Spektrum von Hydroxyfurochinolinen

[4] *L. J. Bellamy*, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

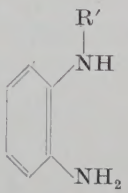
beobachtet wurde[5]; sie wurde versuchsweise Schwingungen unter Beteiligung der NH-Gruppe zugeschrieben, jedoch werden dort bei Alkylierung O-Alkylverbindungen erhalten und die mit der Amidform verbundene CO-Schwingung bei ca. 1650 cm^{-1} verschwindet dabei. Wohl zeigen die Verbindungen IV und VI auch eine starke Bande um 1660 cm^{-1}, jedoch bleibt diese bei Alkylierung bestehen. Weiters ist zu erwähnen,



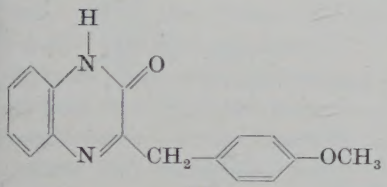
I



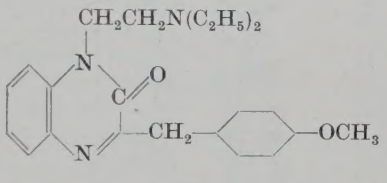
II



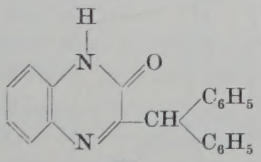
III



IV



V



VI

daß auch stark assoziierende stickstoffhältige Heteroaromaten wie Pyrazol oder Indazol im festen Zustand solche breiten, schwach strukturierten Banden um 3000 cm^{-1} zeigen[6]; sie müssen essentiell mit der NH-Valenzschwingung zusammenhängen, da sie in sehr verdünnten Lösungen weitgehend zugunsten der Schwingung der freien NH-Gruppe (bei ca 3400 cm^{-1}) verschwinden und bei Deuterierung verschoben werden. Die Frage nach der Zuordnung der einzelnen Submaxima ist dabei nur schwer zu beantworten. Dies ist im vorliegenden Zusammenhang auch weitgehend belanglos, da nur zur Diskussion zu stellen ist, ob eine breite, schwach strukturierte Bande um 3000 cm^{-1} von einer assoziierten NH-Gruppe herrühren kann, eine Frage, die also zu bejahen ist. In Lösung zeigt die Verbindung IV an Stelle der erwähnten Bandengruppe eine scharfe Bande

[5] *H. Tuppy* und *F. Böhm*, Mh. Chem. **87**, 720 (1956).

[6] *D. M. V. Anderson, J. L. Duncan* und *F. J. C. Rossotti*, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 140. Vgl. auch Dissertation *E. Parthé*, Univ. Wien 1961.

bei 3375 cm^{-1}. Sie wird bei Deuterierung der Verbindung nach 2510 cm^{-1} verschoben und tritt bei Rücktausch mit H_2O wieder an der ursprünglichen Stelle auf. Die Aufnahme der deuterierten Substanz gelang nach einer Methode, wie sie von *Hoyer*[7] beschrieben wurde. Arbeitet man genügend rasch und vorsichtig, so kann man vom D_2O abtrennen und dadurch auch in NaCl-Küvetten arbeiten. Die bisherigen Befunde machen die Annahme einer NH-Bindung und damit die der Lactamform zwingend. Die folgenden Befunde passen sich dieser Forderung bestens an.

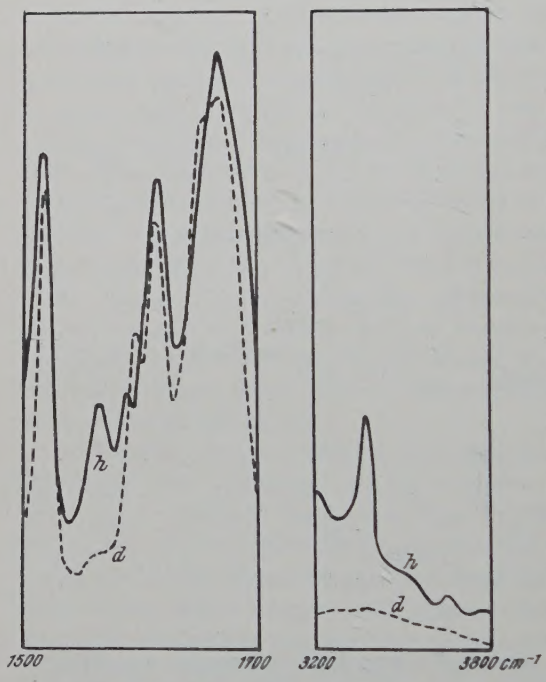


Abb. 1. IR-Spektrum von 2-(4'-Methoxy-benzyl)-chinoxal-3-on (IV) und seiner deuterierten Verbindung in CH_2Cl_2-Lösung

Die stärkste Bande im Spektrum der Verbindung IV wird im festen Zustand bei 1666 cm^{-1} beobachtet. Sie wird in Lösung entgegen der Erwartung[4] nicht verschoben. Im Spektrum der deuterierten Substanz tritt eine Schulter auf der langwelligen Flanke der Bande auf. Die dadurch angedeutete Aufspaltung der Bande kann durch die Annahme einer unvollständigen Deuterierung gedeutet werden, von der man infolge der erheblich geringeren Bandenintensitäten im NH- bzw. ND-Valenzgebiet nichts merkt. Wie aus Tabelle 1 zu erkennen, zeigt V eine sehr starke Bande bei 1663 cm^{-1}, VI eine solche bei 1668 cm^{-1}. Diese starken Banden müssen als ω-C=O-Schwingungen gedeutet werden. Es war auch an eine Zuordnung als ω-N=C—C=N gedacht worden; diese ist im Chinoxalin selbst bei 1575 cm^{-1} mit mittlerer Intensität anzunehmen [Chinoxalin zeigt in Lösung Banden bei 1510 (s), 1575 (m), 1610 (w) und 1625 (w)] und eine solche Verschiebung und Intensitätssteigerung wäre nicht erklärbar. Eine Zuordnung der ω-N=C—C=N-Schwingung ist im Chinoxalin natürlich akademisch; aber selbst wenn man die Bande bei 1625 cm^{-1} heran-

[7] *H. Hoyer*, Mh. Chem. **90**, 357 (1959).

zieht, bleibt eine beträchtliche Verschiebung (nämlich um ca. 40 cm^{-1}) und eine sehr beachtliche Intensitätssteigerung (um den Faktor 50—100)

Tabelle 1. IR-Spektren von Chinoxalonen im festen Zustand (KBr-Preßlinge)

IV	V	VI	IV	V	VI
3150 *w*		3160 *w*	1268 *sh*	1267 *sh*	1278 *w*
3090 *sh*	3050 *w*	3080 *sh*	1247 *s*	1243 *s*	
		3055 *w*	1207 *m*	1202 *s*	
3000 *w*	2980 *s*	3020 *w*	1194 *w*		1192 *w*
2960 *w*	2940 *w*	2960 *w*	1175 *s*	1183 *s*	
2900 *w*	2880 *w*	2880 *w*		1177 *sh*	
2840 *m*	2840 *m*	2825 *m*		1160 *w*	
2770 *sh*		2770 *w*	1153 *w*	1153 *w*	1149 *m*
2720 *sh*		2710 *w*	1133 *m*	1123 *sh*	1134 *m*
2320 *w*		2340 *w*	1113 *sh*	1110 *m*	1105 *s*
2060 *w*	2060 *w*		1098 *m*	1082 *m*	
	1945 *w*	1969 *w*		1069 *m*	1079 *m*
	1910 *w*	1926 *w*	1037 *s*	1033 *s*	1028 *m*
		1888 *w*		1009 *w*	1002 *m*
	1820 *w*	1831 *sh*		984 *w*	980 *w*
		1803 *w*			970 *w*
1666 *vs*	1663 *vs*	1668 *vs*	949 *sh*	950 *w*	948 *sh*
1611 *m*	1606 *s*	1613 *m*			945 *s*
1585 *w*	1596 *sh*	1599 *m*	939 *w*		930 *w*
		1596 *sh*			915 *s*
1562 *sh*	1565 *w*				902 *sh*
1556 *m*		1561 *s*	894 *m*		
1545 *sh*			860 *sh*	864 *w*	
		1503 *sh*	836 *sh*	850 *w*	871 *m*
1510 *s*	1514 *s*	1497 *s*		838 *sh*	835 *w*
1485 *m*	1489 *w*	1486 *m*	820 *s*	824 *s*	
1462 *w*	1470 *s*		802 *m*	805 *m*	
	1465 *sh*				799 *w*
1446 *sh*	1453 *w*	1451 *s*		779 *sh*	
	1445 *w*		759 *s*	764 *s*	775 *s*
1433 *m*	1421 *w*	1436 *s*	749 *s*	756 *m*	
	1385 *m*				758 *vs*
	1372 *m*				749 *s*
	1366 *sh*		728 *s*	728 *m*	726 *s*
1346 *w*	1336 *sh*	1345 *m*	723 *sh*		
1321 *sh*	1317 *sh*		714 *sh*	706 *m*	700 *vs*
1300 *s*	1304 *m*	1298 *sh*	685 *m*		657 *w*
		1288 *m*			

bestehen und damit ist auch die Zuordnung der starken Bande bei ca. 1660 cm^{-1} nur als ω-C=O-Schwingung möglich.

Die beiden starken Banden in Verbindung IV bei 1611 und 1510 cm^{-1} werden in Lösung geringfügig verschoben und sind in der deuterierten

Verbindung in Lage und Intensität unverändert; sie sind demnach zweifelsfrei den C=C-Ringschwingungen der aromatischen Kerne zuzuschreiben. Die mittelstarke Absorption bei 1556 cm^{-1} (in Lösung 1565 cm^{-1}) der Verbindung IV verschwindet bei Deuterierung vollständig. Wohin sie verschoben wird, war nicht klärbar, da als Lösungsmittel nur Methylenchlorid in Frage kam und dieses in der erforderlichen Schichtdicke von 1 mm unterhalb 1500 cm^{-1} nur mehr in engen Bereichen genügend durchlässig ist. Beim Rücktausch mit H_2O tritt die Bande wieder auf. Sie fehlt in der Alkylverbindung V und kann in Verbindung VI bei 1561 cm^{-1} beobachtet werden. Sie ist mit größter Wahrscheinlichkeit der Amid-II-Bande zuzuordnen. Diese Annahme steht mit der Struktur der Chinoxalone in erwarteter Übereinstimmung. Die relativ schwache Bande um 1590 cm^{-1}, die durch Deuterierung nur wenig verschoben wird, ist am besten als C=N-Schwingung des Chinoxalonringes zu deuten. Plausiblerweise liegt sie etwas höherfrequent als die entsprechende Schwingung im Chinoxalin selbst, die Intensität bleibt etwa gleich.

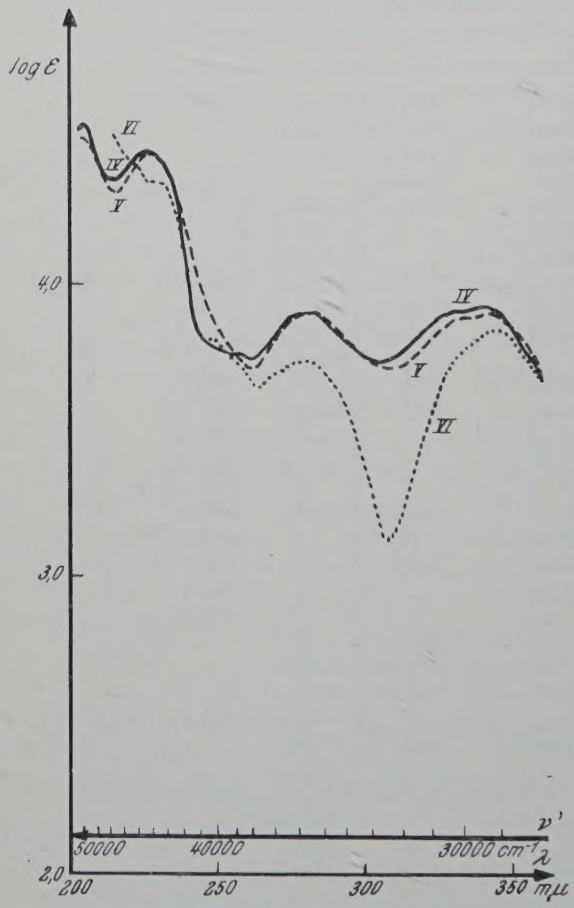


Abb. 2. UV-Spektren von Chinoxalonen (in Alkohol)

Mit diesen Zuordnungen ist für die Chinoxalone eindeutig die Lactamstruktur gemäß Formel I bewiesen.

Von den übrigen Banden, welche für die Klärung des Problems keinerlei Bedeutung besitzen, seien kurz folgende hervorgehoben: Die beiden Methoxylverbindungen IV und V zeigen die erwartete starke C—O—C-Schwingung bei 1247, bzw. 1243 cm^{-1} sowie die charakteristische γ-Fre-

quenz des 1,4-disubstituierten Benzolringes bei 820 bzw. 824 cm^{-1}. Alle drei Verbindungen (IV—VI) zeigen mindest eine starke Bande um 750—760 cm^{-1}, wie sie für 1,2-disubstituierte Benzolringe charakteristisch ist. Schließlich läßt Verbindung VI die für Monosubstitution beweisenden Banden bei 750—775 und 700 cm^{-1} erkennen.

Ein weiterer Beweis, daß auch den übrigen hier untersuchten Chinoxalonen die Lactamstruktur zuzuschreiben ist und insbesondere die Alkylierung keine Änderung der Molekülstruktur bedingt, gelingt durch Vergleich der UV-Spektren. Es war nämlich von vorneherein nicht sicher ausschließbar gewesen, daß eine Alkylierung der Lactimform (II) zum N-Alkylderivat der Lactamform (I) führt. Abb. 2 gibt die UV-Spektren der repräsentativen Verbindungen IV—VI wieder. Daraus ist zu entnehmen, daß die Verbindungen IV und V praktisch identische Spektren liefern. Damit müssen aber IV und V das gleiche chromophore System besitzen, was weiters bedeutet, daß die Molekülstruktur bei Alkylierung erhalten bleibt. Da durch das IR-Spektrum vor allem für die Verbindung IV die Lactamstruktur bewiesen wurde, muß auch der Alkylverbindung V die Lactamstruktur zukommen, es muß sich demnach um eine N-Alkylverbindung handeln. Wie gering der Einfluß des Restes R in Chinoxalonen des Typus I auf das UV-Spektrum ist, zeigt jenes der Verbindung VI. Das gegenüber den Verbindungen IV und V nur unwesentlich veränderte Spektrum ist nur unter der Annahme einer Lactamstruktur auch für Verbindung VI deutbar. In der Tat zeigen alle hier untersuchten Verbindungen im Habitus gleiche UV-Spektren — selbst in jenen Fällen, bei denen die eingangs erwähnten Bedenken bezüglich der Struktur auftraten. Damit muß aber allen Chinoxalonen die Lactamstruktur zugeschrieben werden.

Die IR-Spektren wurden an einem IR-Spektrometer* Perkin-Elmer, Modell 21, die UV-Spektren an einem Beckman-Spektrometer, Modell DK 2 ($d = 1$ cm, $c \sim 4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in Alkohol) erhalten.

* Die Beschaffung des IR-Spektrometers wurde dankenswerterweise durch die Rockefeller Foundation, New York, ermöglicht.

Über Benzazole, 1. Mitt.:

Berechnung der π-Elektronenstruktur der Benzazole und einiger ihrer Derivate mittels der einfachen LCAO-MO-Methode

Von

O. E. Polansky und **G. Derflinger**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 31. August 1961)

Mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Methode werden die Energieterme und Ladungsverteilungen der π-Elektronen der Benzazole und einiger ihrer Derivate berechnet. Die Ergebnisse sind in Molekülidiagrammen dargestellt. Die Aufspaltung der Energieterme der Benzazole in deren Hydroxy-, Acetoxy- und N-Acetylderivaten wird diskutiert und die unterschiedlichen Kopplungsverhältnisse in den N-Acetyl- und in den Acetoxyverbindungen aufgezeigt. Bezüglich der UV-spektroskopischen Auswertung der Rechenergebnisse wird auf die 2. Mitt. dieser Reihe verwiesen.

I. Allgemeines

Aus Gründen, die in der 2. Mitteilung dieser Reihe* diskutiert werden, haben wir die π-Elektronenenergien und -strukturen der Benzazole und einiger ihrer Derivate berechnet. Wir bedienten uns hierbei der von *E. Hückel*[1] entwickelten Methode.

Folgende vereinfachende Annahmen werden getroffen:

(1) Alle Wechselwirkungen zwischen nicht benachbarten Atomen werden vernachlässigt.

[1] Z. Physik **70**, 240 (1931); vgl. auch: O. Polansky, Mh. Chem. **88**, 91 (1957), in welcher Arbeit die Wesenszüge der *Hückel*-Methode kurz zusammengefaßt sind.

* Siehe Mh. Chem. **92**, 1131 (1961).

(2) Alle Überlappungsintegrale, auch die benachbarter Atome, werden ebenfalls vernachlässigt.

(3) Bei den als Substituenten auftretenden Methylgruppen wird nur der induktive Effekt, nicht jedoch der hyperkonjugative berücksichtigt.

(4) Die nach *B.* und *A. Pullman*[2] gewählten *Coulomb*- und Resonanzintegrale sind in Tab. 1 angegeben.

(5) Zur Berücksichtigung des induktiven Effektes der Methylgruppe werden für das *Coulomb*integral

a) des C-Atoms, an das die Methylgruppe gebunden ist, angesetzt[3]:

$$\alpha_{C-Me} = \alpha - 0{,}15\,\beta \tag{1}$$

b) des N-Atoms, an das die Methylgruppe gebunden ist, angesetzt:

$$\alpha_{N-Me} = \alpha_{-N-} - 0{,}25\,\beta = \alpha + 0{,}75\,\beta. \tag{2}$$

Tabelle 1. Verwendete *Coulomb*- und Resonanzintegrale

Atom (i)	Coulombintegral (α_i)	Bindung (i-j)	Resonanzintegral (β_{ij})
—C=	α	—C=C— bzw. =C—C=	1,0 β
—$\overline{\text{N}}$=	$\alpha + 0{,}4\,\beta$	—C=$\overline{\text{N}}$— bzw. =C—$\overline{\text{N}}$=	1,0 β
—N—	$\alpha + 1{,}0\,\beta$	=C—N—	0,9 β
$\overline{\text{O}}$=	$\alpha + 1{,}2\,\beta$	—$\overline{\text{N}}$=$\overline{\text{N}}$— bzw. =N—$\overline{\text{N}}$=	1,5 β
—$\overline{\underline{\text{O}}}$—	$\alpha + 2{,}0\,\beta$	=$\overline{\text{N}}$—$\overline{\text{N}}$—	1,2 β
—$\overline{\text{C}}$=	$\alpha - 0{,}15\,\beta$	—C=$\overline{\underline{\text{O}}}$	2,0 β
Me			
—$\overline{\text{N}}$—	$\alpha + 0{,}75\,\beta$	=C—$\underline{\text{O}}$—	0,9 β
Me			

Die mit einer Energie E_k assoziierten Molekülorbitale (MO) ψ_k werden als Linearkombination der einzelnen normalisierten π-Elektronen-Atomorbitale (AO) φ_i aufgebaut:

$$\psi_k = \sum i\, c_{ik}\, \varphi_i \tag{3}$$

[2] Results of the Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals. Vol. I, University of Paris, Institut de Biologie Physico-chimique, Seite VI und VII.

[3] *O. E. Polansky* in Progress Report, Session 1957—1958, Mathematical Institute, University of Oxford, Seite 30.

Aus der Normalisierungsbedingung folgt für die c_{ik}:

$$\sum i \; c_{ik}{}^2 = 1 \tag{4}$$

k wird stets als die Nummer eines MO, i und j als die Nummern von Atomen benutzt.

Die Koeffizienten der Linearkombination c_{ik} werden nun so gewählt, daß sie der Variationsbedingung $\partial E_k/\partial c_{ik} = 0$ genügen. Das führt zu dem Problem, Eigenwerte und Eigenvektoren einer symmetrischen Matrix zu suchen. Die Diagonalglieder der Matrix a_{ii} sind den *Coulomb*integralen der Atome i (d. i. α_i) gleich. Wählt man als Nullniveau der Energieskala das *Coulomb*integral des C-Atoms (α) und als Energieeinheit das Resonanzintegral der C—C-Bindung (β), so gilt

$$a_{ii} = (\alpha_i - \alpha)/\beta. \tag{5}$$

Die anderen Glieder der Matrix a_{ij} ($i \neq j$) sind gleich dem Resonanzintegral zwischen dem Atom i und dem Atom j (β_{ij}) in Einheiten von β, so daß

$$a_{ij} = \beta_{ij}/\beta. \tag{6}$$

Wegen der o. a. vereinfachenden Annahme (1) sind die a_{ij} nur dann von Null verschieden, wenn i und j die Nummern benachbarter Atome sind. Da der *Hamilton*operator **H** ein hermitischer Operator ist, gilt

$$\beta_{ij} = \int \varphi_i \, \mathbf{H} \, \varphi_j \, d\tau = \int \varphi_j \, \mathbf{H} \, \varphi_i \, d\tau = \beta_{ji} \tag{7}$$

woraus folgt

$$a_{ij} = a_{ji}. \tag{8}$$

Somit ist die Symmetrie der Matrix begründet.

II. Das Rechenverfahren

Die Rechnungen wurden am Elektronen-Computer der Universität Wien (Datatron 205 der Fa. Burroughs, Pasadena. USA) mit Hilfe eines von uns entwickelten Programmes ausgeführt.

Eingabe und Transformation: Die Zahl der zur Berechnung eines Moleküls nötigen Eingabedaten haben wir möglichst niedrig gehalten. Es müssen nur die Zahl m der verwendeten AO und die Zahl m′ der im Grundzustand von zwei Elektronen besetzten MO* und die von Null verschiedenen Glieder a_{ij} der Matrix **A**, deren Dimension m ist, eingegeben werden. Das sind bei den von uns berechneten Molekülen 12 bis 26 Computerworte.

Die symmetrische Matrix **A** wird durch wiederholte orthogonale Transformation nach der Methode von *Givens*[4] in die kodiagonale Form **B** über-

[4] *W. Givens*, J. Soc. Indust. Appl. Math. **6**, 26 (1958).

* Das Computerprogramm kann auch für π-Elektronensysteme mit einer ungeraden Anzahl von π-Elektronen justiert werden.

geführt, deren Glieder b_{ij} nur dann von Null verschieden sein können, wenn die Indices $i = j$ oder $i = j \pm 1$ sind:

$$\mathbf{B} = \mathbf{T}_n^{-1} \ldots \mathbf{T}_2^{-1}\, \mathbf{T}_1^{-1}\, \mathbf{A}\, \mathbf{T}_1\, \mathbf{T}_2 \ldots \mathbf{T}_n \tag{9}$$

$\mathbf{T}_1$ bis $\mathbf{T}_n$ sind orthogonale Matrizen. Ihr Produkt sei mit $\mathbf{T}$ abgekürzt:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1\, \mathbf{T}_2 \ldots \mathbf{T}_n \tag{10a}$$

Hieraus folgt

$$\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T}_n^{-1} \ldots \mathbf{T}_2^{-1}\, \mathbf{T}_1^{-1} \tag{10b}$$

und

$$\mathbf{B} = \mathbf{T}^{-1}\, \mathbf{A}\, \mathbf{T} \tag{11}$$

Alle diese Matrizen $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{T}$, $\mathbf{T}_i$, $\mathbf{T}^{-1}$ und $\mathbf{T}_i^{-1}$ sind von der Dimension m.

Mit der ursprünglichen Matrix $\mathbf{A}$ sind die m Eigenwerte x_k und die m Eigenvektoren $\mathbf{c}_k$ verknüpft:

$$\mathbf{A}\, \mathbf{c}_k = -x_k\, \mathbf{c}_k \tag{12}$$

Die Eigenwerte x_k der Matrix $\mathbf{A}$ sind mit den Eigenwerten der Matrix $\mathbf{B}$ identisch; die Eigenvektoren $\mathbf{c}_k'$ der Matrix $\mathbf{B}$ sind mit den $\mathbf{c}_k$ durch

$$\mathbf{c}_k' = \mathbf{T}^{-1}\, \mathbf{c}_k \tag{13a}$$

bzw.

$$\mathbf{c}_k = \mathbf{T}\, \mathbf{c}_k' \tag{13b}$$

verknüpft, da im Hinblick auf $\mathbf{T}\, \mathbf{T}^{-1} = \mathbf{1}$ und Gl. (12) die Beziehung

$$\mathbf{T}^{-1}\, \mathbf{A}\, \mathbf{T}\, \mathbf{T}^{-1}\, \mathbf{c}_k = -x_k\, \mathbf{T}^{-1}\, \mathbf{c}_k \tag{14}$$

besteht, diese aber nach Gl. (11) und (13a) identisch ist mit

$$\mathbf{B}\, \mathbf{c}_k' = -x_k\, \mathbf{c}_k'. \tag{15}$$

Berechnung der Eigenwerte: Aus Gl. (15) folgt

$$(\mathbf{B} + x_k\, \mathbf{1})\, \mathbf{c}_k' = \mathbf{0} \tag{16}$$

Wegen dieser Beziehung muß die Determinante

$$det\ (\mathbf{B} + x_k\, \mathbf{1}) = 0 \tag{17}$$

sein. Diese Säkulardeterminante hat die Form

$$det\ (\mathbf{B} + x_k \mathbf{1}) = \begin{vmatrix} (b_{11} + x) & b_{12} & 0 \ldots\ldots 0 \\ b_{21} & (b_{22} + x) & b_{23} \ldots\ldots 0 \\ 0 & b_{32} & (b_{33} + x) \ldots 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ 0 & 0 & 0 \qquad (b_{mm} + x) \end{vmatrix} \tag{18}$$

worin wegen der Symmetrie der Transformationen und Gl. (8) die Beziehung

$$b_{ij} = b_{ji} \tag{19}$$

besteht*.

* Beim händischen Rechnen[1] wird im allgemeinen die Säkulardeterminante der ursprünglichen Matrix $\mathbf{A}$, also $det\ (\mathbf{A} + x_k\, \mathbf{1})$ entwickelt. Beide Determinanten ergeben natürlich dasselbe Polynom.

Die Säkulardeterminante (18) wird nach der folgenden einfachen Rekursionsformel (20) zum entsprechenden Polynom $f_m(x)$ in Potenzen von x entwickelt. Ist $f_i(x)$ dasjenige Polynom, das der Unterdeterminante von Gl. (18) mit den Diagonalgliedern $(b_{11} + x)$ bis $(b_{ii} + x)$ entspricht, so gilt nämlich

$$f_i(x) = (x + b_{ii})\, f_{i-1}(x) - (b_{i-1,\,i})^2\, f_{i-2}\,(x) \tag{20}$$

Mit

$$f_0(x) = 1 \text{ und } f_1(x) = x + b_{11} \tag{21}$$

lassen sich gemäß Gl. (20) die höheren Polynome rekursieren.

Bei eventuell auftretender n-facher Entartung von Eigenwerten müssen, was hier nicht näher gezeigt werden soll, mindestens n − 1 Nebendiagonalglieder $b_{i,i+1}$ der Matrix **B** Null werden. Daher kann in diesem Fall die Matrix **B** in mindestens n kleinere Matrizen faktorisiert werden. In jeder dieser kleineren Matrizen kann der degenerierte Eigenwert nur einmal auftreten. Es müssen also bei Vorliegen von Entartung die Wurzeln mehrerer Polynome gesucht werden, keines der Polynome enthält jedoch mehrfache Wurzeln, was für das weiter unten beschriebene Iterationsverfahren von Bedeutung ist.

Die Wurzeln x_k des Polynoms $f(x)$ werden nach dem *Newton*schen Iterationsverfahren gefunden. Zur Berechnung der Werte des Polynoms und seiner ersten Ableitungen wird das *Horner*schema benützt. In dem von uns gewählten Verfahren wird mit einem Wert zu iterieren begonnen, der sicher kleiner als die kleinste Wurzel x_1 des Polynoms $f(x)$ ist. Da alle Eigenwerte einer symmetrischen Matrix und somit alle Wurzeln des Polynoms reell sind, kann die Funktion $y = f(x)$ keinen Extremwert und keinen Wendepunkt haben, deren Abszisse kleiner als x_1 ist. Da wir in dem Gebiet $x < x_1$ iterieren, muß das Verfahren unbedingt gegen die kleinste Wurzel x_1 konvergieren. Ist diese gefunden, wird das Polynom durch den Wurzelfaktor $(x - x_1)$ unter Benutzung des *Horner*schemas dividiert. Wir erhalten dabei ein Polynom, dessen Grad um 1 kleiner ist und dessen kleinste Wurzel x_2 nach demselben Verfahren gefunden wird; die Iteration beginnt hierzu mit der unmittelbar vorher gefundenen Wurzel x_1. Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis alle Wurzeln gefunden sind.

Die so errechneten Eigenwerte x_k geben die Höhe der Energieniveaus der π-Elektronen-MO an:

$$E_k = \alpha - x_k\, \beta \tag{22}$$

Stellt α — wie oben im Abschnitt I erwähnt — das Nullniveau der Energieskala und β die Skaleneinheit dar, entspricht nach Gl. (22) x_k den in Einheiten von β gemessenen Energieeigenwert. Da β eine negative Größe ist, sind die Energieeigenwerte $x_k < 0$ bindend, die $x_k > 0$ aber gegenbindend.

Berechnung der Eigenvektoren und Rücktransformation: Zur Berechnung der Eigenvektoren wird das Gleichungssystem der transformierten Matrix **B**, Gl. (15), welches besonders einfach gelöst werden kann, benutzt. Hierbei werden die noch nicht normalisierten Eigenvektoren $\mathbf{c}_k'$ der Matrix **B** erhalten. Diese werden nach Gl. (13b) in die Eigenvektoren $\mathbf{c}_k$ der Matrix **A** zurücktransformiert und normalisiert. Da zu dieser Rücktransformation die zur Kodiagonalisierung von **A** nach Gl. (9) benutzten Matrizen $\mathbf{T}_i$ benötigt werden, müssen diese während des Programmablaufes gespeichert werden. Der dem Eigenwert x_k entsprechende Eigenvektor $\mathbf{c}_k$ besteht aus den Koeffizienten der Linearkombination c_{ik} des mit dem Eigenwert x_k verknüpften MO ψ_k.

Verarbeitung der primären Rechenergebnisse: Aus den x_k und den c_{ik} werden ferner berechnet:

(1) die Gesamt-π-Elektronenenergie $E\pi$:

$$E_\pi = 2\,m'\,\alpha - 2\sum_{1}^{m'} k\; x_k\,\beta \tag{23}$$

(2) die π-Elektronen-Delokalisierungsenergie (Resonanzenergie) E_D:

$$E_D = E_\pi - E_K \tag{24}$$

(3) die π-Nettoladungen q_i:

$$q_i = z_i \quad 2\sum_{1}^{m'} k\; c_{ik}^2 \tag{25}$$

(4) die π-Bindungsordnungen p_{ij}:

$$p_{ij} = 2\sum_{1}^{m'} k\; c_{ik}\,c_{jk} \tag{26}$$

(5) die $\pi - \pi^*$-Anregungsenergien $\delta E_{k_1-k_2}$:

$$\delta\, E_{k_1-k_2} = E_{k_1} - E_{k_2} \tag{27}$$

(6) die $n - \pi^*$-Anregungsenergien $\delta\, E_{n-\pi^*}$:

$$\delta\, E_{n-\pi^*} = E_n - E_{\pi^*} \tag{28}$$

Gl. (23) versteht sich von selbst; sie stellt die Summierung der nach Gl. (22) ausgedrückten MO-Energien dar. Diese Summierung kann sich natürlich nur über die besetzten MO, d. h. über $1 < k < m'$ erstrecken. Da jedes MO doppelt besetzt ist, muß die einfache Summe mit 2 multipliziert werden. Aus den gleichen Gründen steht auch in den Gln. (25) und (26) die 2 vor dem Summationszeichen.

In Gl. (24) bedeutet E_K die Energie jener fiktiven Struktur, in der alle π-Elektronen als einsame Elektronenpaare oder in Doppelbindungen lokalisiert sind. Für die Energien der als einsame Elektronenpaare lokalisierten π-Elektronen werden die in Tabelle 1 angegebenen Werte der entsprechenden *Coulomb*integrale benutzt. Die Energien der in lokalisierten Doppelbindungen befindlichen π-Elektronen haben wir unter Benutzung der in Tabelle 1 angegebenen Parameter berechnet zu:

$$\begin{aligned}
&>C = C< \;.\;.\;.\;.\;.\;.\; && \alpha + 1{,}0000\,\beta\\
&>C = C<^{(CH_3)} \;.\;.\;. && \alpha + 0{,}9278\,\beta\\
&—N = C< \;.\;.\;.\;.\;.\;.\; && \alpha + 1{,}2198\,\beta\\
&\;\;O = C<^{(CH_3)} \;.\;.\;. && \alpha + 2{,}6358\,\beta\\
&—N = N— \;.\;.\;.\;.\;. && \alpha + 1{,}9000\,\beta
\end{aligned} \tag{29}$$

Die in Gl. (29) angegebenen Energiewerte beziehen sich auf 1 bindendes π-Elektron. Die Berechnung der Delokalisierungsenergien erfolgte händisch.

z_i in Gl. (25) gibt an, wieviele π-Elektronen sich im lokalisierten Zustand am Atom i befinden. $z_i = 1$ für diejenigen Atome, deren π-Elektronen im lokalisierten Zustand an einer Doppelbindung teilnehmen; für diejenigen

Atome, deren π-Elektronen im lokalisierten Zustand ein einsames Elektronenpaar bilden, ist $z_i = 2$. Es muß hier gesagt werden, daß es bei den von uns hier berechneten Verbindungen zwei verschiedene Arten von einsamen Elektronenpaaren gibt:

a) solche, die zum π-Elektronensystem des Moleküls gehören, also π-Elektronen sind und

b) solche, die nicht zum π-Elektronensystem des Moleküls gehören; diese befinden sich in einem Hybridisierungszustand, der dem sp^2-Hybridzustand nahekommt.

Zur ersteren Gruppe (a) gehören das einsame Elektronenpaar des an drei benachbarte Atome gebundenen Stickstoffs $-\bar{\underset{|}{N}}-$ und eines der einsamen Elektronenpaare des an zwei benachbarte Atome gebundenen Oxy-Sauerstoffs $-\bar{O}-$. Zur zweiten Gruppe (b) gehören die einsamen Elektronenpaare des Oxo-Sauerstoffs $=\bar{O}$, das andere der beiden einsamen Elektronenpaare des Oxy-Sauerstoffs, sowie das einsame Elektronenpaar des an zwei benachbarte Atome gebundenen Stickstoffs $=N-$.

Die Gln. (26) und (27) verstehen sich von selbst[1]. In Gl. (28) bedeuten E_n die Energie eines Elektrons eines einsamen Elektronenpaares und E_{π^*} die eines im Grundzustand unbesetzten MO. Wir haben nach Gl. (28) die $n - \pi^*$-Anregungsenergien für ein Elektron des einsamen Elektronenpaares des Oxo-sauerstoffes, das auf das niedrigste der im Grundzustand unbesetzten MO übergeht, händisch berechnet und haben hierbei in Anlehnung an die UV-Spektren die Energie des einsamen Elektronenpaares zu $E_n = 0{,}830\,\beta$ abgeschätzt. Wir haben somit die Energie der Elektronen des einsamen Elektronenpaares des Oxo-Sauerstoffs um $0{,}37\,\beta$ höher angesetzt als die Energie seines π-Elektrons (vgl. Tabelle 1). Dies erscheint uns im Hinblick darauf sinnvoll, daß sich das einsame Elektronenpaar ja in einem gewissen sp^2-Hybridisierungszustand befindet. Die berechneten $n - \pi^*$-Anregungsenergien werden in Tabelle 3 der 2. Mitt. dieser Reihe[5] mitgeteilt. Um uns von der Richtigkeit der Annahme, daß $E_n = 0{,}83\,\beta$ sei, zu überzeugen, haben wir nachträglich mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern die Energien der π-MO des Acetophenons berechnet und fanden die $n-\pi^*$-Anregungsenergie zu $1{,}6084\,\beta$; das entspricht bei Benützung der Äquivalenz $1\,\beta \approx 19600\,cm^{-1}$ einer Wellenlänge von $\lambda = 317\,m\mu$. Im Spektrum des in Alkohol gelösten Acetophenons fanden wir eine, dem $n \rightarrow \pi^*$-Übergang zuzuschreibende Inflexion bei $320\,m\mu$ ($\varepsilon \approx 110$), die sich im Spektrum des in Hexan gelösten Acetophenons zu einer breiten Bande mit dem Schwerpunkt bei $325\,m\mu$ ($\varepsilon \approx 70$) separiert.

Genauigkeit: Mit Ausnahme der Auflösung des Polynoms und der Berechnung der q_i und der p_{ij} nach Gln. (25) und (26) werden alle Operationen im gleitenden Komma (8stellige Mantisse, 2stelliger Exponent) ausgeführt. Für die Berechnung der Wurzeln des Polynoms ist größere Genauigkeit nötig; sie werden im fixen Komma mit doppelter Genauigkeit (10 ganze Stellen, 10 Dezimalen) berechnet. Dadurch werden die Wurzeln hinreichend genau und hinreichend schnell gefunden. Die q_i und p_{ij} werden im fixen Komma

[5] Mh. Chem. **92**, 1131 (1961).

* Bei der Umrechnung der $\delta E_{k_1 \; k_2}$ in Wellenlängen benutzten wir die Äquivalenz: $1\,\beta \approx 19600\,cm^{-1}$.

(1 ganze Stelle, 9 Dezimalen) nach Gln. (25) und (26) berechnet. Die Größe der Rundungsfehler ist in erster Linie von der Zahl der Transformationen abhängig, die zur Kodiagonalisierung der Matrix **A** nach Gl. (11) nötig sind.

III. Resultate und Diskussion

Von den Rechenergebnissen veröffentlichen wir hier nur die π-Nettoladungen q_i, die π-Bindungsordnungen p_{ij}, die Gesamt-π-Elektronenenergien E_π und die Delokalisierungsenergien E_D in Form von Moleküldiagrammen (Abb. 1 bis 6), sowie die Energiediagramme der von uns berechneten Verbindungen (Abb. 7). Die berechneten Wellenlängen der UV-Absorption (in mμ) für π—π*- und n—π*-Übergänge* geben wir in Tabelle 2 und 3 der 2. Mitteilung dieser Reihe[5]. Von der Publikation der „primären Rechenergebnisse" (Energieeigenwerte x_k, π—π*-Anregungsenergien und Koeffizienten der Linearkombinationen c_{ik}) haben wir hier abgesehen: diese Zahlen stehen aber auf Anforderung zur Verfügung*.

In den Moleküldiagrammen ist die betreffende Verbindung durch die übliche chemische Strukturformel dargestellt. C-Atome sind nicht besonders angegeben, sie folgen aus der Strichformel. Die H-Atome sind im allgemeinen fortgelassen; nur die an den heterocyclischen Stickstoff gebundenen H-Atome sind in Klammern () angegeben, um die Unterscheidung tautomerer Formen (Indol- und Isoindoltyp) zu ermöglichen. Ebenfalls in Klammern () sind Methylgruppen angegeben, da wir diese nach Gl. (1) bzw. (2) nur mit ihrem induktiven Effekt berücksichtigt, sie also vom eigentlichen π-Elektronensystem ausgeschlossen haben. π-Bindungen sind nicht durch Valenzstriche angedeutet, vielmehr stehen entlang der die σ-Bindungen repräsentierenden Bindungsstrichen die π-Bindungsordnungen p_{ij}. Bei jedem Atom ist seine π-Nettoladung q_i vermerkt. E_π und E_D in Einheiten von β, die systematische Bezeichnung der Verbindung und eine laufende römische Strukturnummer vervollständigen das Moleküldiagramm.

Wegen der großen Zahl der Moleküldiagramme, haben wir diese zu Gruppen zusammengefaßt:

Abb. 1 vereinigt die Moleküldiagramme des Indenylanions mit denen einiger Indole und Isoindols. Die π-Elektronenstruktur des Indenylanions (I) haben wir berechnet, weil I mit den Benzazolen iso-π-elektronisch ist.

Abb. 2 gibt die Moleküldiagramme einiger einfacher Indazole wieder.

Abb. 3 enthält die Moleküldiagramme einiger mehrfach substituierter Indazole.

Abb. 4 gibt die Strukturformeln einiger N-Acetyl-acetoxy-indazole wieder. Bei den in der Abb. 4 dargestellten Verbindungen XVII bis XX

* Anforderungen sind zu richten an: *O. E. Polansky*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, Wien IX., Währingerstr. 38, Österreich.

sind die Koeffizienten der Linearkombinationen c_{ik} infolge der zu ihrer Berechnung notwendigen großen Anzahl von Transformationen mit größeren Rundungsfehlern behaftet, so daß wir bei diesen Verbindungen von der Mitteilung des Molekül diagrammes Abstand nehmen wollen.

Abb. 5 faßt die Molekül diagramme der berechneten Benzimidazole zusammen.

Abb. 6 enthält die Molekül diagramme der berechneten Benztriazole.

Eine Auswertung der Molekül diagramme bezüglich der Reaktivität der Benzazole ist zur Zeit noch im Gange.

In Abb. 7 geben wir die Energiediagramme aller hier berechneten Verbindungen I bis XXIX. In diesem Diagramm sind die den π-MO entsprechenden Energieniveaus mit einem Index k' bezeichnet, der so gewählt ist, daß das oberste der im Grundzustand besetzten MO den Index $k' = 0$, die darunter liegenden π-MO der Reihe nach die Indices $k' = -1, -2, \ldots$ usw. und die darüber liegenden, im Grundzustand unbesetzten, π-MO der Reihe nach die Indices $k' = 1, 2 \ldots$ usw. erhalten. Punktierte Linien verbinden diejenigen Energieniveaus, deren MO den gleichen Habitus der π-Elektronenverteilung innerhalb des Benzazolgerüstes haben.

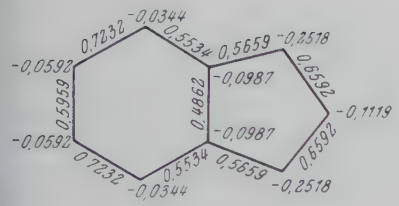
Wie Abb. 7 zeigt, besitzen alle mit einem bestimmten k' bezeichneten π-MO dann denselben Habitus der π-Elektronenverteilung innerhalb des Benzazolgerüstes, wenn dieses k' der Bedingung

$$-3 \leqq k' \leqq +3 \tag{30}$$

genügt. π—π*-Anregungsenergien $\delta E_{k_1 - k_2}$ verschiedener Moleküle, die durch ein bestimmtes Indexpaar k'_1 und k'_2 gekennzeichnet sind, gehören also dann zu einem bestimmten π—π*-Übergangstypus, wenn sowohl k'_1 als auch k'_2 der Bedingung (30) genügen.

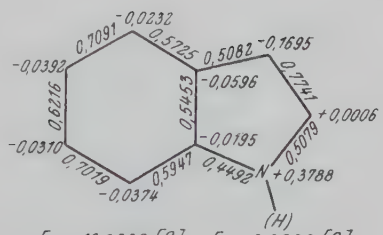
Die π-Elektronenniveaus des als iso-π-elektronische Modellsubstanz dienenden Indenylanions (I) sind in den Stammkörpern der Benzazole [Indol (II), Indazol (VI), Isoindazol (IX), Benzimidazol (XXI), Benztriazol (XXIV), Isobenztriazol (XXVII) und Isoindol (V)] und in deren N-Methylderivaten (in der Reihenfolge der Stammkörper: III, VII, X, XXII, XXV und XXVIII; das N-Methyl-isoindol wurde nicht berechnet) so verschoben, wie es auf Grund der M- und I-Effekte der eingebauten Stickstoffatome und Methylgruppen zu erwarten ist.

Der Einbau einer Hydroxygruppe (XII, XIII, XV) vergrößert das π-Elektronensystem, als dessen Folge ein zusätzliches π-MO auftritt: das Niveau $k' = -3$ spaltet in diesen Verbindungen zu den Niveaus $k' = -3$ und -4 auf. Diese Aufspaltung kann auch so verstanden werden: Von den Energieniveaus der π-Elektronen des Indazols (VI) liegt das mit $k' = -3$ bezeichnete dem π-Elektronenniveau des Oxy-



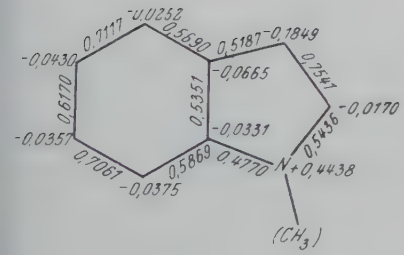
$E_\pi = 12,1707\,[\beta]$ $E_D = 4,1707\,[\beta]$

Indenyl-anion I



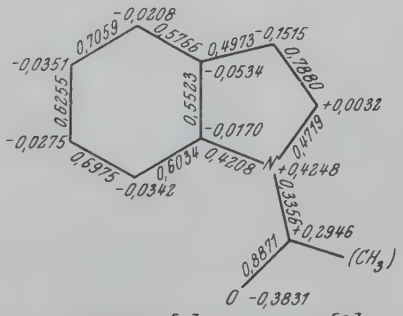
$E_\pi = 13,3989\,[\beta]$ $E_D = 3,3989\,[\beta]$

Indol II



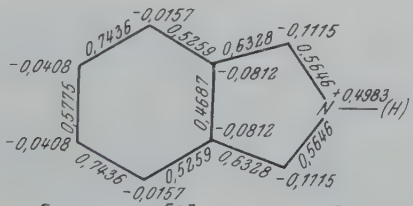
$E_\pi = 13,0015\,[\beta]$ $E_D = 3,5015\,[\beta]$

1-Methyl-indol III



$E_\pi = 18,9815\,[\beta]$ $E_D = 3,7098\,[\beta]$

1-Acetyl-indol IV



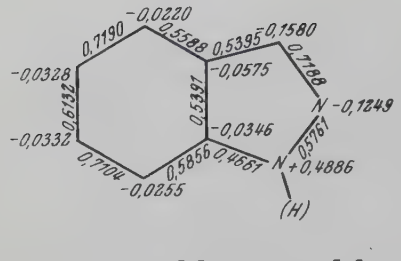
$E_\pi = 13,2355\,[\beta]$ $E_D = 3,2355\,[\beta]$

Isoindol V

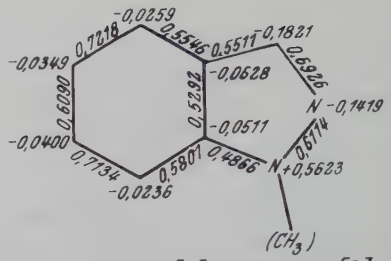
Abb. 1

sauerstoffes (Tab. 1: $\alpha + 2\,\beta$) am nächsten und koppelt daher perfekter mit diesem als alle anderen π-MO des Indazols[6].

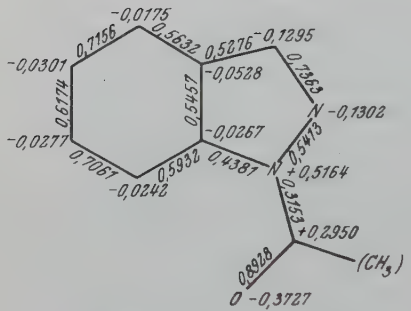
[6] *C. A. Coulson*, „Valence", Clarendon Press. Oxford 1952, S. 66.



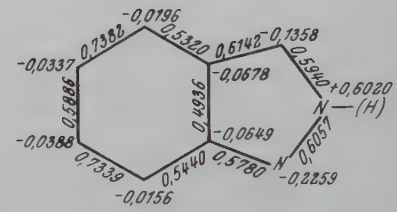
$E_\pi = 14,1516\,[\beta]$ $E_D = 3,7120\,[\beta]$
Indazol VI



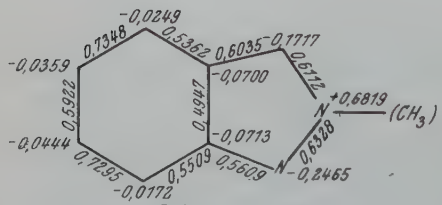
$E_\pi = 13,7828\,[\beta]$ $E_D = 3,8432\,[\beta]$
1-Methyl-indazol VII



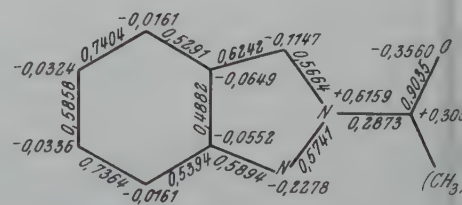
$E_\pi = 19,7138\,[\beta]$ $E_D = 4,0025\,[\beta]$
1-Acetyl-indazol VIII



$E_\pi = 14,0565\,[\beta]$ $E_D = 3,6169\,[\beta]$
2-H-Indazol IX



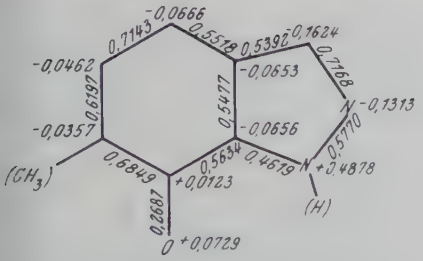
$E_\pi = 13,7168\,[\beta]$ $E_D = 3,7772\,[\beta]$
2-Methyl-indazol X



$E_\pi = 19,5917\,[\beta]$ $E_D = 3,8804\,[\beta]$
2-Acetyl-indazol XI

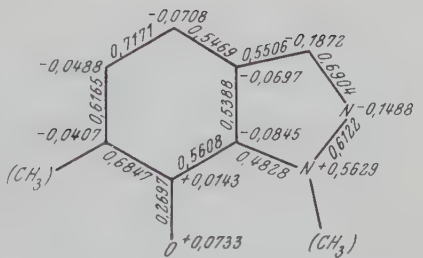
Abb. 2

Durch den Einbau einer Acetylgruppe wird das π-Elektronensystem um zwei Zentren vergrößert; demgemäß vermehrt sich die Zahl der π-MO um je 2 π-MO je Acetylgruppe. In den N-Acetylverbindungen



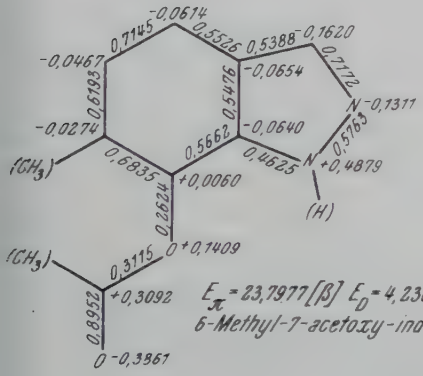
$E_\pi = 18,2389\,[\beta]$ $E_D = 3,9437\,[\beta]$

6-Methyl-7-hydroxy-indazol XII



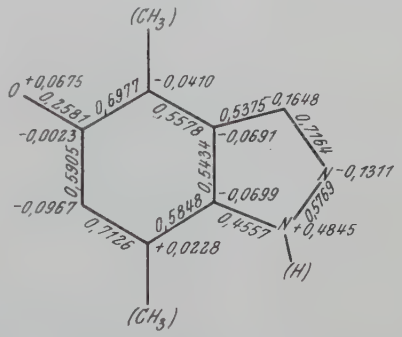
$E_\pi = 17,8699\,[\beta]$ $E_D = 4,0747\,[\beta]$

1,6-Dimethyl-7-hydroxy-indazol XIII



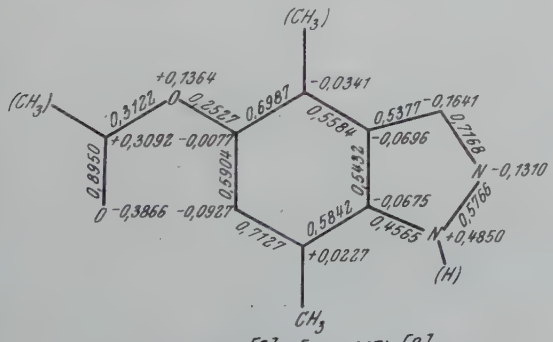
$E_\pi = 23,7977\,[\beta]$ $E_D = 4,2308\,[\beta]$

6-Methyl-7-acetoxy-indazol XIV



$E_\pi = 18,0805\,[\beta]$ $E_D = 3,9297\,[\beta]$

4,7-Dimethyl-5-hydroxy-indazol XV



$E_\pi = 23,6399\,[\beta]$ $E_D = 4,2174\,[\beta]$

4,7-Dimethyl-5-acetoxy-indazol XVI

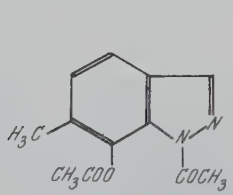
Abb. 3

IV, VIII, XI, XVII, XVIII, XIX. XX, XXIII, XXVI und XXIX spalten dementsprechend die mit $k' = -4$ bzw. $+3$ bezeichneten Niveaus

der Stammkörper auf. Nach dem Kopplungsprinzip[6] kann diese Aufspaltung als perfektere Kopplung dieser π-MO der Benzazolstammkörper mit π-MO der Acetylgruppe verstanden werden, da ihre Eigenwerte den Eigenwerten der π-MO der Acetylgruppe, die wir unter Benützung der Parameter der Tabelle 1 zu

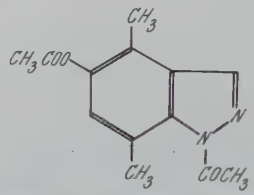
$$\begin{aligned} x_1 &= -2{,}6358 \\ x_2 &= +1{,}5858 \end{aligned} \tag{31}$$

berechnet haben, am nächsten liegen. Die Kopplungsverhältnisse in den O-Acetylverbindungen XIV, XVI, XVII, XVIII, XIX und XX unterscheiden sich von denen in den N-Acetylverbindungen insofern, als die



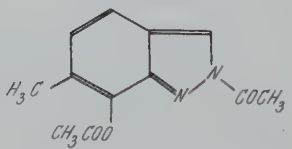
1-Acetyl-6-methyl-7-acetoxy-indazol XVII

$E_\pi = 29{,}3608\ [\beta]$ $E_D = 4{,}5222\ [\beta]$



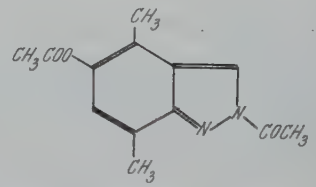
1-Acetyl-4,7-dimethyl-5-acetoxy-indazol XVIII

$E_\pi = 29{,}2039\ [\beta]$ $E_D = 4{,}5097\ [\beta]$



2-Acetyl-6-methyl-7-acetoxy-indazol XIX

$E_\pi = 29{,}2428\ [\beta]$ $E_D = 4{,}4042\ [\beta]$



2-Acetyl-4,7-dimethyl-5-acetoxy-indazol XX

$E_\pi = 29{,}0826\ [\beta]$ $E_D = 4{,}3884\ [\beta]$

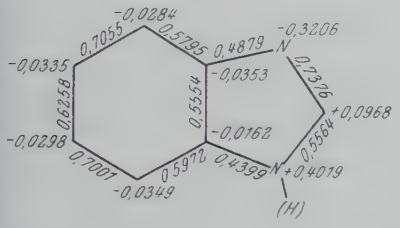
Abb. 4

π-MO der Acetylgruppe vorerst mit dem π-AO des Oxysauerstoffs zu den π-MO der Acetoxygruppe koppeln, deren Eigenwerte wir unter Benützung der Parameter der Tabelle 1 zu

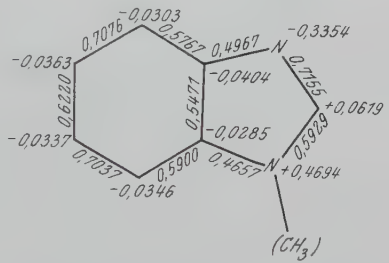
$$\begin{aligned} x_1 &= -2{,}9623 \\ x_2 &= -1{,}8193 \\ x_3 &= +1{,}7315 \end{aligned} \tag{32}$$

berechnet haben. Von diesen drei π-MO koppeln die beiden ersten (x_1 und x_2) recht gut mit den beiden tiefsten π-MO der Benzazolstammkörper ($k' = -4$ und -3), so daß diese dementsprechend aufspalten, während das dritte π-MO (x_3), dessen Energie zwischen den Energien der

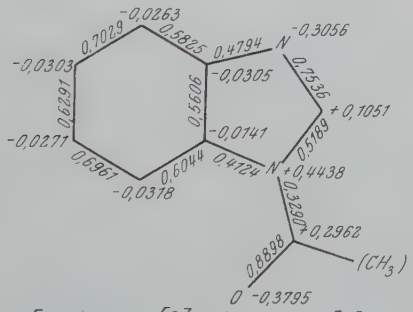
mit $k' = +3$ bzw. $+4$ bezeichneten π-MO der Benzazolstammkörper liegt, aus diesem Grunde[6] praktisch überhaupt mit keinem von diesen koppeln kann. Tatsächlich tritt auch in allen von uns hier berechneten O-Acetylderivaten bei etwa ($\alpha + 1{,}75\ \beta$) ein π-MO auf ($k' = 4$ in Abb. 1, XIV, XVI. XVII. XVIII, XIX und XX), dessen Ladungswolke nahezu



$E_\pi = 13{,}8975\ [\beta]$ $E_D = 3{,}4579\ [\beta]$
Benzimidazol XXI



$E_\pi = 13{,}5062\ [\beta]$ $E_D = 3{,}5666\ [\beta]$
1-Methyl-benzimidazol XXII



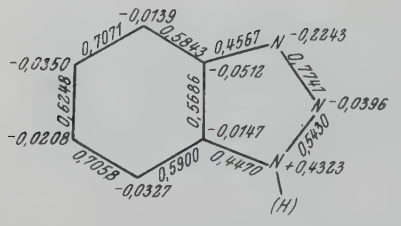
$E_\pi = 19{,}4735\ [\beta]$ $E_D = 3{,}7622\ [\beta]$
1-Acetyl-benzimidazol XXIII

Abb. 5

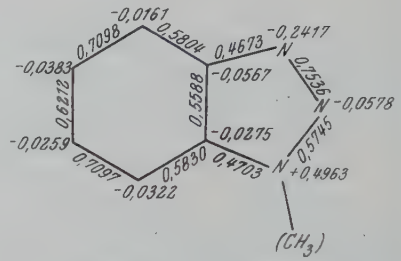
vollständig im Raum der Acetoxygruppe CH_3COO— lokalisiert ist und das daher auch mit keinem der π-MO der Benzazolstammkörper in Bezug gebracht werden kann.

Die hauptsächlichen Gründe für das unterschiedliche Koppeln der Acetylgruppe in den N- bzw. in den O-Acetylverbindungen sehen wir in folgendem:

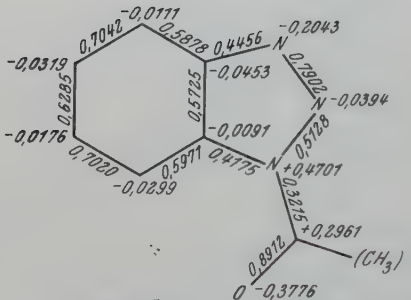
(1) Durch seine höhere Kernladung (+ 8) — dieser entsprechend ist das *Coulomb*integral mit ($\alpha + 2\ \beta$) tiefer angesetzt — besitzt der Oxy-Sauerstoff eine größere Elektronenattraktion als der substituierte Ring-



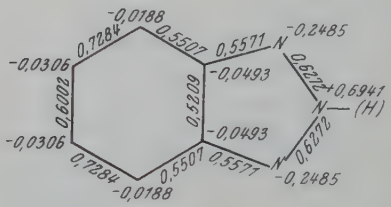
$E_\pi = 15{,}3782\ [\beta]$ $E_D = 3{,}5782\ [\beta]$
Bentriazol XXIV



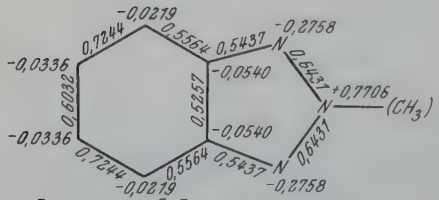
$E_\pi = 14{,}9941\ [\beta]$ $E_D = 3{,}6941\ [\beta]$
1-Methyl-benztriazol XXV



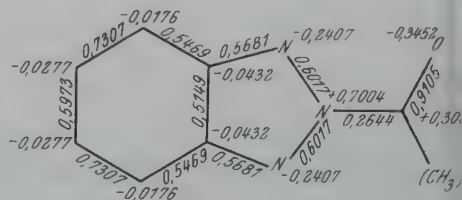
$E_\pi = 20{,}9469\ [\beta]$ $E_D = 3{,}8752\ [\beta]$
1-Acetyl-benztriazol XXVI



$E_\pi = 14{,}9021\ [\beta]$ $E_D = 4{,}0229\ [\beta]$
2-H-Benztriazol XXVII



$E_\pi = 14{,}5850\ [\beta]$ $E_D = 4{,}2058\ [\beta]$
2-Methyl-benztriazol XXVIII



$E_\pi = 20{,}4155\ [\beta]$ $E_D = 4{,}2646\ [\beta]$
2-Acetyl-benztriazol XXIX

Abb. 6

Stickstoff, was den Abfluß von π-Elektronen über das Oxy-Sauerstoffatom in den Ring drosselt.

(2) Die π-Elektronen des substituierten Ring-Stickstoffes gehören zu dem durch Delokalisierung besonders stabilisierten π-Elektronen-Ring-

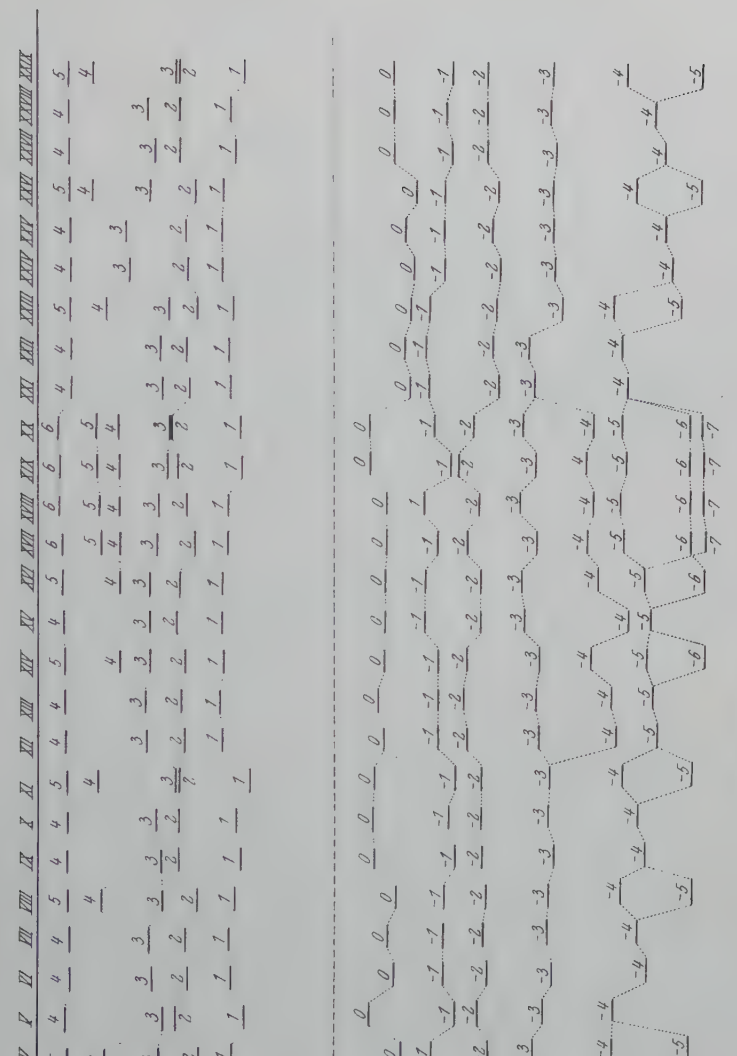

I II III IV V VI VII VIII IX X XI XII XIII XIV XV XVI XVII XVIII XIX XX XXI XXII XXIII XXIV XXV XXVI XXVII XXVIII XXIX XXX
α-2β
α-β
α
α+β
α+2β
α+3β

Abb. 7. Energiediagramme der berechneten Verbindungen

system; ihre Kopplung mit den π-MO der Acetylgruppe zu einem Acetamidsystem $CH_3CON <$ würde dieses Ringsystem zusammenbrechen lassen und seine energetische Stabilisierung beeinträchtigen, während die Ausbildung einer Acetoxygruppierung $CH_3COO—$ außerhalb des Ringes erfolgt und daher das Ringsystem nicht so tiefgreifend beeinflußt.

Wir danken den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität, den Herren Prof. Dr. *F. Wessely* und Prof. Dr. *H. Nowotny*, daß sie die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben. Dem Vorstand des Statistischen Instituts der Universität, Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, danken wir auch an dieser Stelle, daß wir den Elektronencomputer Datatron benutzen konnten. Herrn Dr. *J. Roppert* (Statistisches Institut der Universität) danken wir zahlreiche wertvolle Hinweise bei der Erstellung und Testung des Computerprogrammes. Schließlich dankt der eine von uns (*O. E. P.*) dem Theodor-Körner-Stiftungsfond und der andere von uns (*G. D.*) dem Verein Österreichischer Chemiker für finanzielle Beihilfen.

Über Benzazole, 2. Mitt.:

Die UV-Spektren der Benzazole

Von

J. Derkosch, O. E. Polansky, E. Rieger und **G. Derflinger**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. August 1961)

Es wird gezeigt, daß den Spektren des Indazols und seiner Derivate drei Bandensysteme zugeordnet werden können. Der Einfluß von Substituenten wird diskutiert und die zusätzliche langwellige Absorption der 2-Acetylindazole einem n-π^*-Übergang zugeschrieben.

Diese Bandensysteme treten analog auch bei anderen Benzazolen auf.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Chinolacetate wurden von *F. Wessely* u. Mitarb.[1] Derivate des Indazols erhalten. Sie waren teils als 1-substituierte, teils als 2-substituierte Derivate des Indazols erkannt worden; sie leiten sich also von den beiden tautomeren Formen des Indazols ab. Diese interessante Tautomerie, die nicht nur im Falle des Indazols, sondern auch in dem des Benztriazols bekannt ist — im weiteren Sinn kennt man eine ähnliche Isomerie beim Indol — war bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen. *K. v. Auwers*[2] war durch Messungen der Molrefraktion, später auch durch chemische Methoden[3], zu dem Schluß gekommen, die 1-Derivate seien solche einer „benzoiden" Form I, die 2-Derivate leiten sich von der „chinoiden" Form II her.

Diese Tautomerie ist natürlich nur für Indazol und Benztriazol denkbar, nicht jedoch für Benzimidazol. Bei der erwähnten Isomerie in der Indol-

---

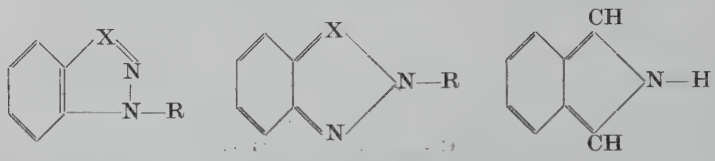
[1a] *F. Wessely* und Mitarb.: Mh. Chem. **90**, 96, 660, 839 (1959) und Mh. Chem. **91**, 129 (1960).

[b] *G. Spiteller*, Mh. Chem. **91**, 155 (1960).

[2] *K. von Auwers*, Ann. Chem. **437**, 63 (1924).

[3] *K. von Auwers* und *A. Allardt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 90 (1926).

reihe handelt es sich zum Unterschied gegenüber Indazol und Benztriazol jedoch um eine Stellungsisomerie; es ist nur ein Derivat des „chinoiden" Isoindols III bekannt. Ebenso kennt man nur Derivate der jeweils tautomeren Formen des Benztriazols und Indazols. Die Stammkörper Indol, Indazol und Benztriazol sind nur in einer Form bekannt.



I II III

X = CH oder N

Überzeugend waren jedoch diese Zuordnungen zu bestimmten Formen einer isomeren Verbindung nicht und so versuchte *Kohlrausch*[4] durch Untersuchung der Ramanspektren, einen klaren Beweis dieser Isomerie zu bekommen. Die Unterschiede der Spektren waren jedoch auffallend gering und eine Stützung der „benzoiden" oder „chinoiden" Formulierung nicht einwandfrei möglich.

Fagel und *Ewing*[5] waren auf Grund von UV-spektroskopischen Untersuchungen an Benztriazolen zu der Auffassung einer Neutralform („benzoid") und einer ionogenen Form („chinoid") gelangt, mit der sich jedoch die Spektren der N-Alkylderivate nicht völlig befriedigend erklären lassen.

Rousseau und *Lindwall*[6] kamen auf Grund UV-spektroskopischer Untersuchungen zu dem Schluß, daß Indazol und 1-Methylindazol gleiche Struktur, 2-Methylindazol eine davon unterschiedliche „chinoide" Struktur hätten. Eine Erklärung der spektralen Unterschiede gaben sie aber nicht, auch wurde kein spektroskopischer Beweis für die „benzoide" Struktur der 1-substituierten Indazole geführt.

Es war somit wohl der spektrale Unterschied der 1- und 2-substituierten Benzazole bekannt, wobei jedoch diese Unterschiede nicht völlig verständlich schienen. Die Zuordnung der Spektren zu bestimmten Konstitutionen der isomeren Verbindungen beruhte wesentlich auf den *Auwers*schen Zuordnungen, stellten aber keinen weiteren Beweis für diese Zuordnung dar. Wir haben uns aus diesem Grund mit den Spektren der Benzazole, vor allem der Indazole, näher befaßt. In der Tab. 1 sind die UV-Spektren, soweit sie von uns gemessen wurden oder soweit sie im Interesse einer späteren Diskussion der Literatur entnommen wurden, zusammengestellt. Indol und sein N-Methylderivat wurden in Hexan gemessen, gegenüber alkohol. Lösungen treten keine nennenswerten Unterschiede auf. Die Spektren der Indazole wurden in Alkohol gemessen, die Werte der Benztriazole und Benzimidazole sind der Literatur entnommen.

[4] *K. W. F. Kohlrausch* und *R. Seka*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 162 (1940).
[5] *J. E. Fagel* und *G. W. Ewing*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4360 (1951).
[6] *V. Rousseau* und *H. G. Lindwall*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3047 (1950).

Tabelle 1. Experimentell beobachtete UV-Banden der Benzazole oberhalb 200 mμ.
(Bandenschwerpunkte ohne Berücksichtigung der Feinstruktur)

	n—π*-Bande		α-Bande		p-Bande		β-Bande	
	mμ	log ε	mμ	log ε	mμ	log ε	mμ	log ε
× Indol			279	(3,71)	264	(3,80)	217	(4,48)
× N-Me-Indol			288	(3,74)	273	(3,77)	220	(4,52)
Indazol			288	(3,63)	254	(3,61)	< 215	(> 4,0)
1-Me-Indazol			294	(3,73)	259	(3,58)	< 215	(> 4,0)
1-Ac-Indazol			297	(3,89)	253 *sh*		230	(4,39)
× Benzimidazol[7]			275	(3,58)	243	(3,79)	< 210	(> 4,1)
× 1-Me-Benzimidazol[9]			280	(3,75)	254	(3,82)	< 215	(> 3,8)
1-Ac-Benzimidazol[13]			283	(3,63)	236	(4,24)	224 *sh*	
Benztriazol[5]			274	(3,68)	257	(3,76)	< 220	
1-Me-Benztriazol[14]			284	(3,66)	254	(3,82)	< 220	
○ 1-Ac-Benztriazol[13]			295	(3,60)	259	(3,97)	220	(4,13)
6-Me-7-OH-Indazol			288	(3,63)	263	(3,74)	< 220	(> 4,3)
6-Me-7-OH-1-Me-Indazol			293	(3,71)	269	(3,68)	< 215	(> 4,5)
6-Me-7-OAc-Indazol			288	(3,65)	258	(3,77)	< 215	(> 4,5)
6-Me-7-OAc-1-Ac-Indazol			299	(3,84)	257 *sh*		231	(4,44)
4,7-DiMe-5-OH-Indazol			314	(3,74)	255	(3,83)	< 215	(> 4,3)
4,7-DiMe-5-OAc-1-Ac-Indazol			308	(3,91)	255 *sh*		232	(4,39)
2-Me-Indazol			293	(4,24)	275	(4,25)	< 215	(> 4,5)
2-Ac-Indazol	322	(3,59)	294	(4,02)			222	(4,36)
2-Me-Benztriazol[14]			275	(3,77)				
6-Me-7-OAc-2-Ac-Indazol	325	(3,62)	297	(4,05)			227	(4,44)
4,7-DiMe-5-OAc-2-Ac-Indazol	336	(3,61)	293	(3,98)			230	(4,36)

sh bedeutet Inflexion (Schulter), deren Extinktionskoeffizienten nicht angegeben werden, ebenso sind bei einigen Verbindungen die ε-Werte der β-Bande nicht angegeben.
Die mit × bezeichneten Verbindungen sind in Hexan gemessen, die mit ○ bezeichneten in Wasser, alle übrigen Verbindungen in Alkohol.

[13] *H. A. Staab*, Chem. Ber. **90**, 1320 (1957).
[14] *H. Specker* und *H. Gawrosch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1338 (1942).

Die Spektren der vier Stammkörper (Indol, Indazol, Benzimidazol und Benztriazol) zeigen untereinander eine große Ähnlichkeit und lassen

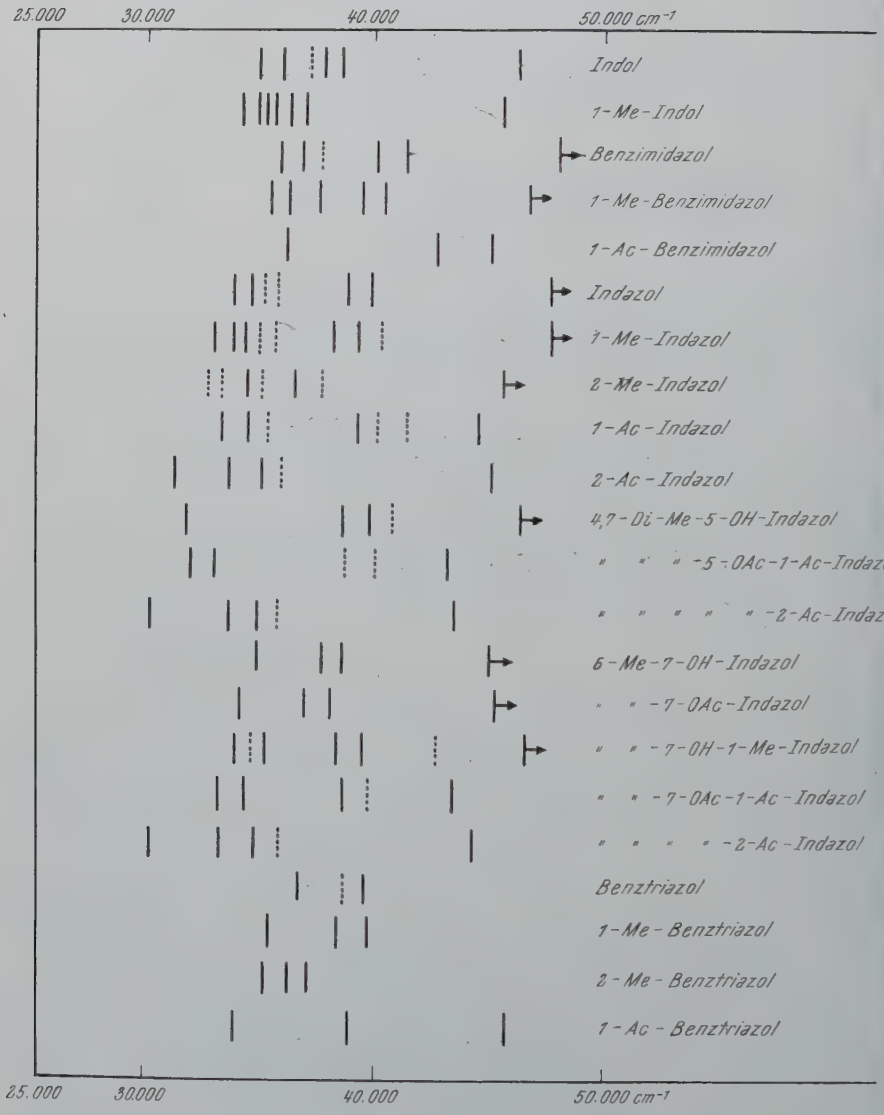


Abb. 1.

drei Bandengebiete bei ca. 285, 255 und < 222 mμ erkennen. Nachdem dem Indol zweifelsfrei „benzoide" Struktur zukommt, ist auf Grund

der spektralen Ähnlichkeit auch für die drei anderen Benzazole „benzoide" Struktur anzunehmen. Während die Intensität der beiden ersten Bandensysteme gleich ist und ihre Extinktionskoeffizienten ca. 5000 betragen, liegen die Extinktionskoeffizienten der kürzestwelligen Bande erheblich über 10000. Auf die genannten spektralen Ähnlichkeiten hat bereits *Mason*[7] verwiesen.

Schließlich konnte *Platt*[8] zeigen, daß Indol und Naphthalin als iso-π-elektronische Systeme ähnliche UV-Spektren aufweisen. Er ordnete daher die erste und letzte Bande einem longitudinalen, die mittlere Bande einem transversalen Übergang zu. In Übereinstimmung damit bezeichnen wir — allerdings mit der *Clar*schen Schreibweise — das erste Maximum als α-Bande, das zweite als p-Bande und die kürzestwellige Absorption, die häufig nur als Endanstieg beobachtet wird, als β-Bande. Bei allen drei Banden handelt es sich, wie hier hervorgehoben sei, um π—π*-Übergänge.

Sowohl beim Indol und seinem N-Methylderivat, als auch beim Indazol und seinem (1)-Methylderivat und schließlich auch bei Benzimidazol[9] zeigt die α-Bande eine Aufspaltung in einige Teilbanden, wie der Abb. 1 zu entnehmen ist. Besonders beim Indazol wird der Eindruck hervorgerufen, daß es sich um äquidistante Banden handelt, was auf eine Schwingungsfeinstruktur deuten würde. Es ist dies durchaus analog zum Spektrum des Naphthalins, wobei die Frage offen gelassen werden muß, ob es sich um eine symmetrische Bandenkontur wie beim Naphthalin und damit um eine Bindungslockerung im angeregten Zustand oder um eine asymmetrische Kontur ohne Bindungsauflockerung handelt. Benzimidazol zeigt einwandfrei eine asymmetrische Kontur, hingegen könnte man bei Indazol und Indol auch eine symmetrische Bandenkontur annehmen; jedoch liegen die Verhältnisse bei Indol und Indazol bei weitem nicht so klar wie bei Benzimidazol. Der Abstand der Feinstrukturbanden beträgt etwa 600 cm^{-1}. Benztriazol zeigt bekanntlich keine Feinstruktur[10].

In der Tab. 2 sind die berechneten π—π*-Übergänge[11] (angegeben in mμ) der hier betrachteten Moleküle zusammengestellt. Danach wäre eine Zuordnung der α-Bande zu einem $0 \rightarrow +2$ oder, bzw. und einem $-1 \rightarrow +1$ Übergang möglich. Wir bezeichnen das höchste, im Grundzustand besetzte π-Niveau mit 0, das darunterliegende mit — 1 usw.,

---

[7] *S. F. Mason*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 1072.

[8] *J. R. Platt*, J. Chem. Physics **19**, 101 (1951).

[9] *G. H. Beaven*, *E. R. Holiday* und *E. A. Johnson*, Spectrochim. Acta [London] **4**, 338 (1951).

[10] Vgl. *H. A. Staab*, „Einführung in die theoretische organische Chemie", 2. Aufl., S. 305. Weinheim/B. 1960.

[11] *O. E. Polansky* und *G. Derflinger*, Mh. Chem. **92**, 1114 (1961).

Tabelle 2. Theoretisch berechnete Wellenlängen (in mμ) der π—π*-Übergänge der Benzazole[11]

Substanz:	0→+1	0→+2	−1→+1	0→+3	−1→+2	−2→+1	0→+4	−1→+3	−2→+2	−3→1
Indol	365	298	308	251	258	238	189	222	207	202
N-Methyl-indol	375	302	310	254	259	240	192	223	208	205
N-Acetyl-indol	367	307	310	257	267	241	210	228	214	205
Indazol	381	301	291	258	242	242	193	213	207	193
1-N-Methyl-indazol	392	306	290	260	240	243	196	213	207	194
1-N-Acetyl-indazol	384	311	296	266	251	246	211	220	214	197
Benzimidazol	344	281	311	251	258	230	184	233	200	207
N-Methyl-benzimidazol	351	284	313	253	258	234	186	233	202	205
N-Acetyl-benzimidazol	348	289	315	255	267	234	203	237	206	207
Benztriazol	323	275	278	219	242	222	181	179	198	186
1-N-Methyl-benztriazol	335	281	278	221	240	228	185	195	202	186
1-N-Acetyl-benztriazol	323	281	281	234	249	225	192	211	204	187
6-Methyl-7-hydroxy-indazol	383	312	287	263	245	252	196	214	219	195
1-N-Methylderivat	387	313	286	264	243	253	199	213	219	196
7-O-Acetylderivat*	385	311	288	265	245	254	(235)	215	219	196
1-N,7-O-Diacetylderivat*	391	323	296	271	255	259	(233)	221	227	200
4,7-Dimethyl-5-hydroxy-indazol	380	298	305	264	250	238	193	226	203	204
5-O-Acetylderivat*	380	302	304	264	253	239	(234)	225	205	206
1-N,5-O-Diacetylderivat*	388	309	314	272	261	245	(232)	233	211	211
2-N-Methyl-indazol	435	310	291	278	229	252	200	211	204	198
2-N-Acetyl-indazol	476	311	301	304	226	267	221	222	206	205
2-N-Methyl-benztriazol	379	289	285	252	231	240	190	207	201	192
2-N-Acetyl-benztriazol	414	289	297	285	226	254	206	224	201	200
2-N-Acetyl-6-methyl-7-acetoxy-indazol*	485	322	297	306	227	285	(248)	219	220	211
2-N-Acetyl-4,7-dimethyl-5-acetoxy-indazol*	480	313	318	311	235	265	(247)	234	204	219

* Das Niveau +4 dieser Verbindungen stellt ein mit dem restlichen π-Elektronensystem fast nicht koppelndes π-MO der Acetoxygruppe CH_3COO- dar. Der Übergang 0→+4 in diesen Verbindungen ist daher von anderem Typus als die 0→4-Übergänge in den anderen Verbindungen und nicht mit diesen vergleichbar[11].

während das tiefste, im Grundzustand unbesetzte π^*-Niveau mit $+1$, das darüberliegende mit $+2$ usw. bezeichnet wird. Bezüglich der Knotenflächen innerhalb des Benzazolgerüstes, d. h. ohne Berücksichtigung etwaiger Substituenten, haben alle Niveaus mit gleichen Nummern, soweit diese zwischen einschließlich -3 und $+3$ liegen, jeweils den gleichen Habitus der Ladungsverteilung. Wie bereits durch das Wörtchen *und* angedeutet, haben wir die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß es sich bei der aufgespaltenen α-Bande um zwei oder mehrere unterschiedliche π—π^*-Übergänge handelt. Eine solche Möglichkeit erschiene infolge der — gegenüber Naphthalin — erniedrigten Symmetrie der Benzazole verständlich. Für die Zuordnung der α-Bande des Naphthalins kommen nämlich ebenfalls der $0 \rightarrow +2$- und der $-1 \rightarrow +1$-Übergang in Frage, die jedoch entartet sind. Es wäre möglich, im Indol die längstwellige Absorption im Gebiet der α-Bande dem $-1 \rightarrow +1$-Übergang, die zweite, kürzerwellige Teilbande dem $0 \rightarrow +2$-Übergang zuzuordnen. Unter dieser Annahme würde für Benzimidazol die gleiche Folge gelten, im Indazol wäre jedoch der $0 \rightarrow +2$-Übergang der längstwellige. Diese Umkehr ist wenig wahrscheinlich, so daß wir eher eine Aufspaltung der α-Bande in Erwägung ziehen, denn einzelne diskrete π—π^*-Übergänge. Wir möchten jedoch nicht ausschließen, daß die α-Bande aus mehreren π—π^*-Übergängen zusammengesetzt ist, die infolge weitgehender Entartung oder besonderer Intensitätsverhältnisse, über die hier prinzipiell keine Aussagen gemacht werden können, zu einer breiten Bande verschmieren, die durch Schwingungsniveaus aufspaltet. Wir möchten nochmals betonen, daß wir ausschließen wollen, die einzelnen Teilbanden diskreten π—π^*-Übergängen zuzuordnen.

Die α-Bande des Indazols wird in den untersuchten Hydroxyindazolen zu einer strukturlosen, breiten Bande verwaschen, wie es für alkohol. Lösungen von Phenolen bekannt ist, ein weiterer Hinweis, daß es sich um eine Schwingungsaufspaltung der α-Bande im Kohlenwasserstoff handelt. In den Phenolacetaten dieser Hydroxyindazole tritt die diskutierte Feinstruktur wieder auf.

Bei Alkylierung am Stickstoffatom 1 wird die α-Bande in allen untersuchten Systemen um etwa 800 cm^{-1} bathochrom verschoben, wie dies zu erwarten ist. Eine Änderung der Bandenstruktur wird dabei nicht beobachtet.

Für die p-Bande gelten bezüglich der beobachteten Feinstruktur durchaus gleiche Überlegungen wie im Falle der α-Bande. Auch hier wäre prinzipiell eine vorgetäuschte Feinstrukturaufspaltung durch einzelne diskrete π—π^*-Übergänge denkbar. Die Folge der einzelnen Übergänge wechselt aber beim Vergleich der einzelnen Benzazole noch mehr als bei der α-Bande. Wir nehmen daher auch hier eine echte Auf-

spaltung an, verbunden mit der Möglichkeit, daß auch diese Bande weitgehend aus überlagerten π—π^*-Übergängen aufgebaut ist.

Die p-Bande wird bei Methylierung am N-Atom 1 im etwa gleichen Ausmaß wie die α-Bande bathochrom verschoben.

Bei Acetylierung am N-Atom 1 wird sowohl die α-, als auch die p-Bande nur wenig verschoben. Es sei nochmals betont, daß bei gleichzeitiger Acetylierung am N-Atom und an der OH-Gruppe (bei Hydroxyindazolen) die Feinstruktur der α-Bande wieder auftritt. Bei Acetylierung der Hydroxygruppe allein tritt in bekannter Weise[12] eine hypsochrome Verschiebung der p-Bande ein.

Die kurzwellige, sehr intensive β-Bande ist am befriedigendsten dem $-1 \rightarrow +3$-Übergang zuzuordnen. Sie ist häufig in alkohol. Lösung nur mehr als Steilanstieg des kurzwelligen Endes des Spektrums meßbar. Sie wird durch 1-N-Methylierung wenig beeinflußt, während Acetylierung am N-Atom 1 einen starken bathochromen Effekt bewirkt. Dieses experimentelle Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den berechneten Verschiebungen eines $-1 \rightarrow +3$-Überganges.

Soweit ergibt sich also in Ergänzung zu den eingangs erwähnten bereits bekannten Erkenntnissen ein befriedigendes Verständnis für die Absorptionsbanden der Benzazole und ihrer 1-Methyl- bzw. Acetylderivate. Davon unterscheiden sich nun die Spektren der 2-Derivate erheblich, wie aus der Abb. 2 zu ersehen ist. Insbesondere unterscheiden sich die Spektren der N-Methyl- von denen der N-Acetylderivate in Stellung 2 weit stärker als dies für die 1-Derivate der Fall ist. Es war unser Bestreben, auch diese Befunde durch Zuordnungen der Bandenübergänge zu erklären und damit indirekt eine Stütze für die strukturelle Zuordnung der isomeren Indazolderivate zu erbringen.

Die α-Bande bleibt auch in den 2-Derivaten wenig beeinflußt, wenn man von einer kleinen bathochromen Verschiebung durch die Methylgruppe in ähnlicher Weise wie bei den 1-Methylderivaten absieht. Die p-Bande wird jedoch erheblich bathochrom verschoben, so daß sie mit der α-Bande zu einer gemeinsamen Bande verschmiert, teilweise tritt dann eine Überlagerung einer allerdings nur angedeuteten Feinstrukturaufspaltung auf. So ist, wenn auch nicht quantitativ, der Intensitätsanstieg der gemeinsamen α + p-Bande gegenüber den Einzelbanden der 1-Derivate verständlich. Die erwähnte starke Rotverschiebung der p-Bande ist theoretisch für einen $0 \rightarrow +3$-Übergang zu erwarten. Ähnlich wie dies für die α-Bande bereits beschrieben wurde, kann auch das p-Band zwei Übergängen, dem $0 \rightarrow +3$- oder dem $-1 \rightarrow +2$-Übergang bzw. gleichzeitig beiden Übergängen zugeordnet werden. Dann würde im 2-Acetylindazol der $0 \rightarrow +3$-Übergang bathochrom,

[12] *W. Kaltenegger* und *J. Derkosch*, aus unveröffentlichten Spektren.

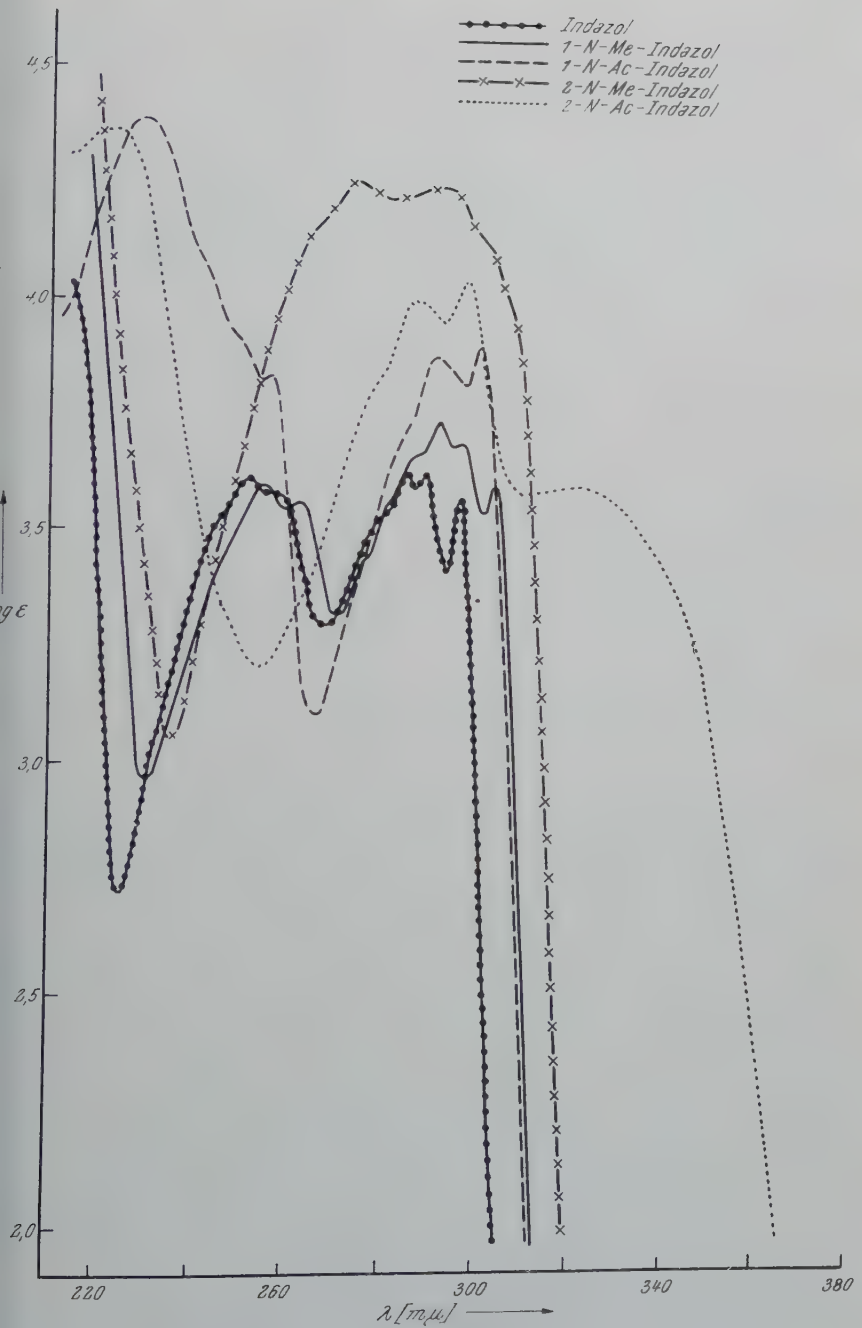

Indazol
1-N-Me-Indazol
1-N-Ac-Indazol
2-N-Me-Indazol
2-N-Ac-Indazol
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
lg ε
220
260
300
340
380
λ [mμ]

Abb. 2.

der — 1 → + 2-Übergang aber hypsochrom verschoben werden. Da die gemeinsame α + p-Bande auch im 2-Acetylindazol in ihrer Intensität beträchtlich erhöht ist, nehmen wir den 0 → + 3-Übergang als essentiell entscheidenden, durch Substitution beeinflußten Übergang an.

Ähnlich wie bei den 1-Acetylderivaten wird auch in den 2-Isomeren die β-Bande bathochrom verschoben, wieder mit der plausiblen, theoretisch gestützten Zuordnung eines — 1 → + 3-Überganges.

Es verbleibt die Erklärung der langwelligen Vorbande in den 2-Acetylindazolen, die wir vorerst einer verschobenen p-Bande zuordnen

Tabelle 3. n—π*-Übergänge bei Acetylbenzazolen (in mμ)

	berechnet n—π*	gef. π—π*	n—π*
1-N-Ac-Indazol	311	296	
6-Me-7-OAc-Indazol	294	295	
6-Me-7-OAc-1-N-Ac-Indazol	301	302	
4,7-Di-Me-5-OAc-Indazol	291		
4,7-Di-Me-5-OAc-1-NAc-Indazol	307	313	
1-N-Ac-Benzimidazol	310	283	
1-N-Ac-Benztriazol	297	298	
2-N-Ac-Indazol	336		322
6-Me-7-OAc-2-NAc-Indazol	322		336
4,7-Di-Me-7-OAc-2-NAc-Indazol	325		325

zu müssen glaubten. Die Berechnungen ließen es aber als wahrscheinlicher erscheinen, daß diese Absorption einem n—π*-Übergang vom Sauerstoff der Acetylgruppe in das Ringsystem darstellt. Im Falle der 1-Acetylverbindungen ist dieser n—π*-Übergang aber in die α-Bande geschoben, nur bei den 2-Acetylderivaten fällt sie soweit ins Rot, daß sie als deutlich von der α-Bande getrennte Bande aufscheint. Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der berechneten n—π*-Übergänge aller hier untersuchten Acetylverbindungen. Diesen berechneten n—π*-Übergängen sind bei den 1-Acetylverbindungen die α-Banden, bei den 2-Acetylderivaten die gemessenen längstwelligen Absorptionsmaxima gegenübergestellt. Lediglich beim N-Acetylbenzimidazol tritt eine größere Diskrepanz der Lage der berechneten n—π*-Bande gegenüber der experimentell gefundenen α-Bande auf. Ebenso wie aber die berechneten n—π*-Banden nur bei den 2-Acetylderivaten längerwellig liegen als die entsprechenden α-Banden, wird auch nur bei den 2-Acetylderivaten eine zusätzliche langwellige Vorbande gefunden.

Abschließend ist darauf zu verweisen, daß wir die Isomerieverhältnisse bei den Benztriazolen nicht ausführlich besprechen konnten, da

uns nur ungenaue Spektren zur Verfügung standen. Vom N-Methylisoindol, das große spektrale Ähnlichkeit mit 2-Methylindazol zeigen sollte, konnten wir wegen der Unbeständigkeit der Verbindung kein UV-Spektrum erhalten.

Den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität, den Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* und Prof. Dr. *H. Nowotny*, danken wir, daß sie Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben.

Die Strukturbestimmung des 5,7-Dimethyl-2-amino-cumaroncarbonsäure-(3)-äthylesters mit Hilfe der Massenspektrometrie

Von

G. Spiteller

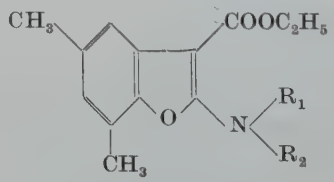
Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien und dem Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.)

Mit 1 Abbildung

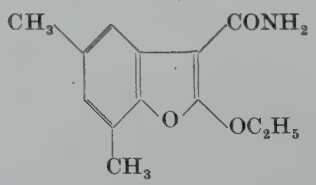
(Eingegangen am 31. August 1961)

Das Anlagerungsprodukt von Cyanessigester an das 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat hat — entgegen früheren Annahmen[1] — die o-Amino-carbonsäureesterstruktur I. Dies läßt sich aus dem Massenspektrum dieser Verbindung eindeutig ableiten.

Bei der Einwirkung von Cyanessigsäure-äthylester auf das 2,4-dimethyl-o-chinolacetat entsteht ein Anlagerungsprodukt[1]. Auf Grund IR-spektroskopischer und chemischer Befunde konnte kürzlich dieser Verbindung die Struktur eines 5,7-Dimethyl-2-amino-cumaron-3-carbonsäureäthylesters I zugeschrieben werden[2]. Im Verlaufe der Untersuchungen wurde neben der nun bewiesenen Formel I auch jene eines 2-Äthoxy-cumaron-3-carbonsäure-amids II zur Diskussion gestellt.



I: $R_1 = R_2 = H$
Ia: $R_1 = H$, $R_2 = COCH_3$
Ib: $R_1 = R_2 = COCH_3$



II

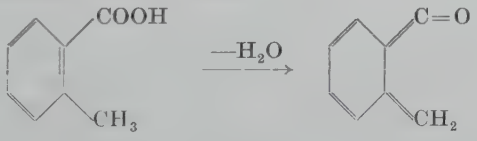
[1] *F. Langer, F. Wessely, W. Specht* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

[2] *J. Derkosch* und *I. Specht*, Mh. Chem. **92**, 542 (1961).

Weil zunächst eine eindeutige Strukturbestimmung auf Grund der IR-Spektren nicht möglich erschien, wurde versucht, eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Formulierung mit Hilfe der Massenspektrometrie zu treffen.

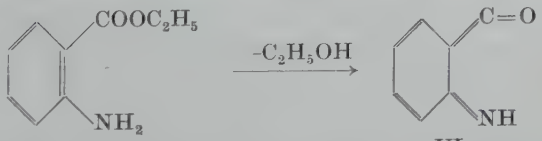
Durch die massenspektroskopische Untersuchung konnte die 2-Aminocumaroncarbonsäureester-struktur I bewiesen und die Formulierung II ausgeschlossen werden. Da dieses Beispiel anschaulich die Möglichkeiten der Massenspektrometrie zur Lösung von Strukturproblemen beleuchtet, seien die Ergebnisse der Untersuchung hier mitgeteilt.

Wie *McLafferty* und *Gohlke*[3] zeigten, unterscheiden sich die Massenspektren von o-Methylbenzoesäure einerseits und m- und p-Methylbenzoesäure andrerseits außerordentlich. Die höchste Spitze in o-Methylbenzoesäure entspricht der Abspaltung von H_2O (18), während an der gleichen Stelle des Spektrums des m- bzw. p-Isomeren praktisch keine Spitze auftritt. Dieser massenspektrometrische „o-Effekt" wurde von *McLafferty und Gohlke* dahingehend gedeutet, daß durch die sterische Lage von COOH- und CH_3-Gruppe in o-Methylbenzoesäure III die Wasserabspaltung unter gleichzeitiger Ausbildung der o-chinoiden Struktur IV sehr begünstigt ist.



III IV

Später stellte *Emery*[4] bei der Untersuchung des Massenspektrums der Salicylsäure und ihrer Ester die gleiche Erscheinung fest. In ähnlicher Weise konnte kürzlich *Biemann*[5] zeigen, daß die höchste Spitze im Spektrum des Anthranilsäure-äthylesters V nur durch Abspaltung von Alkohol unter Ausbildung von VI erklärt werden kann.



V VI

Ein Vergleich von Formel I und V zeigt, daß diese Verbindungen wohl verschiedene aromatische Systeme besitzen, jedoch in beiden Fällen die Aminogruppe zur Carbäthoxylgruppe o-ständig angeordnet ist.

[3] *F. W. McLafferty* und *R. S. Gohlke*, Anal. Chem. **31**, 2076 (1959).

[4] *E. M. Emery*, Anal. Chem. **32**, 1495 (1960).

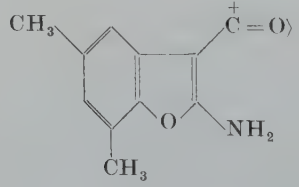
[5] *K. Biemann*, The Application of Mass Spectrometry for the Determination of the Structure of Natural Products in *A. Weissberger*, Physical Methods of Organic Chemistry. Vol. I, 3rd ed. Interscience, New York.

Zur Spaltung aromatischer Systeme ist wesentlich mehr Energie erforderlich als zum Brechen von Einzelbindungen. Daher war zu erwarten, daß das Massenspektrum einer Verbindung der Struktur I im Bereich der höheren Massenzahlen jenem des Salicyl- und Anthranilsäureesters sehr ähnlich sein müsse, weil diese Bruchstücke durch die weniger Energie beanspruchende Spaltung der Einfachbindungen in den Substituenten zustande kommen. Insbesondere war aber vorherzusehen, daß eine Verbindung der Formel I in charakteristischer Weise so wie V C_2H_5OH verlieren sollte. Dagegen mußte eine Verbindung der Struktur II ein völlig anderes Spektrum zeigen: Da durch Abspaltung von Äthanol kein resonanzstabilisiertes Bruchstück entstehen kann, durfte bei der entsprechenden Massenzahl keine oder höchstens nur eine sehr kleine Spitze auftreten.

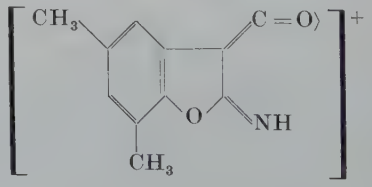
In Abb. 1 ist das Massenspektrum der Anlagerungsverbindung des Cyanessigsäure-äthylesters an 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat wiedergegeben. Als Basisspitze wurde die höchste Spitze gewählt und alle Spitzen, deren Intensität 2% oder mehr der Basisspitze beträgt, von Massenzahl 100 an aufgetragen.

Die Molekulargewichtsspitze (MZ 233) ist, da es sich um eine aromatische Verbindung handelt, stark ausgeprägt. Aus der Höhe der Isotopenspitze (MZ 234, 14,5% der Intensität der Molekulargewichtsspitze) ergibt sich, daß die Verbindung nicht mehr als 13 Kohlenstoffatome haben kann.

Die kleine Spitze bei MZ 204 entspricht dem Verlust der C_2H_5-Gruppe. Eine sehr starke Spitze tritt bei MZ 188 auf. Dieses Bruchstück entsteht offenbar durch Abspaltung der OC_2H_5-Gruppe [233—45 (OC_2H_5) = = 188)]. Die große Intensität der Spitze deutet bereits auf das Vorliegen einer Estergruppierung: Während aus I durch Verlust von OC_2H_5 das durch Resonanz stabilisierte Ion VII gebildet werden kann, läßt sich von einer Verbindung der Formel II nach Abspaltung von OC_2H_5 keine günstige Resonanzformel aufzeichnen und daher wäre von einer Verbindung dieser Struktur bei MZ 188 keine so intensive Spitze zu erwarten.



VII



VIII

Die Basisspitze der Anlagerungsverbindung liegt bei der MZ 187. Eine metastabile Spitze bei MZ 152, die dem Übergang 233 → 187 entspricht, beweist, daß dieses Bruchstück (VIII) in einem Schritt aus dem

Abb. 1. Massenspektrum von I, Ia und Ib

Molekül gebildet wird. Der Verlust von Masse 46 (233 — 46 = 187) ist in gleicher Weise wie bei dem Salicyl- oder Anthranilsäure-äthylester durch Abspaltung von Alkohol zu deuten. Da dieser starke massenspektrometrische „o-Effekt" nur von einer Verbindung der Struktur I zu erwarten ist, kann man die Formel II ausschließen. Diese Feststellung wird durch die Spitzen bei den niederen Massenzahlen weiter untermauert.

Aromatische Carbonsäure-ester spalten leicht die COOR-Gruppe ab[3]. Demnach ist es nicht überraschend, daß bei MZ 160 eine relativ starke Spitze auftritt, die durch Verlust der $COOC_2H_5$-Gruppe entsteht.

Durch Abspaltung von CO aus dem Bruchstück der Massenzahl 187 wird die intensive Spitze bei MZ 159 (187 — 28 = 159) gebildet. Beweisend für diese Annahme ist das Auftreten einer metastabilen Spitze bei MZ 136,5. Der Verlust des stabilen CO-Moleküls wird sehr häufig beobachtet[6]. Auch in den Spektren des Salicyl- und Anthranilsäureesters findet sich eine starke Spitze, die durch Abspaltung von Masse 28 (CO) aus den Bruchstücken IV und VI entsteht[3, 5].

Die bei niedereren Massenzahlen auftretenden Spitzen entsprechen Spaltstücken, die durch Bruch des aromatischen Systems gebildet werden. Ihre Deutung ist nicht mit Sicherheit möglich.

Die Massenspektren der Acetylverbindungen von I wurden ebenfalls aufgenommen und sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Die Monoacetylverbindung I a verliert, wie von einer Acetylverbindung zu erwarten ist[5], sehr leicht Keten. Eine metastabile Spitze bei MZ 198, die dem Übergang 275 → 233 entspricht, untermauert diese Annahme. Da auf diese Weise I gebildet wird, ist das Spektrum von I a dem von I sehr ähnlich. Zwei schwache Spitzen bei MZ 229 und 230, die im Spektrum von I a im Vergleich zu I zusätzlich vorhanden sind, zeigen, daß neben der überwiegenden Abspaltung von Keten aus I a im geringen Maß auch ein Verlust von C_2H_5OH und C_2H_5O stattfindet.

Die Ketenabspaltung aus der Diacetylverbindung I b erfordert so wenig Energie, daß im Massenspektrum von I b die Molekulargewichtsspitze gerade noch gut sichtbar ist. Auch hier wird dieser Übergang (317 → 275) durch eine metastabile Spitze bei MZ 240 angezeigt. Das Spektrum dieser Verbindung ist daher dem von I und I a analog.

Die Massenspektren der Verbindungen I, I a und I b wurden an einem Massenspektrometer der Consolitaded Engineering Corp. (CEC) Modell 21—103 c aufgenommen. Das Einführungssystem war auf 140° geheizt, die Ionisierungsspannung betrug 70 eV.

Herrn Prof. Dr. *K. Biemann* (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge) danke ich für die Erlaubnis zur Aufnahme der Spektren an seinem Instrument im massenspektrometrischen Labor des MIT.

[6] *J. H. Beynon, G. R. Lester* und *A. E. Williams*, J. Physic. Chem. **63**, 1861 (1959).

Der o-Effekt in den Massenspektren aromatischer Verbindungen

Von

G. Spiteller

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien und dem Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. August 1961)

Das Massenspektrum des O-Äthylsalicylsäureamides VIIb ist von dem seiner m- und p-isomeren Verbindung völlig verschieden und zeigt einen typischen massenspektrometrischen „o-Effekt".

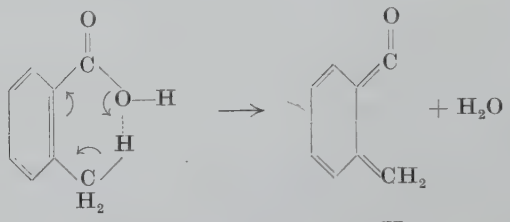
Die bisher aufgefundenen Verbindungen mit massenspektrometrischem „o-Effekt" gehören einem relativ kleinen Kreis von Aromaten mit ganz bestimmten Strukturmerkmalen an. Die Bildung der für den „o-Effekt" charakteristischen Bruchstücke kann in allen diesen Fällen nach einem von *McLafferty* aufgestellten Mechanismus zwanglos erklärt werden. Verbindung VIIb hätte unter der Voraussetzung, daß eine Entstehung der für den „o-Effekt" typischen Fragmente nur nach diesem Mechanismus möglich ist, keinen „o-Effekt" zeigen dürfen.

Das Auftreten des „o-Effektes" im Massenspektrum von VIIb läßt erkennen, daß die Bedingung zur Bildung der für den „o-Effekt" charakteristischen Bruchstücke lediglich in der Möglichkeit zur Ausbildung stabiler Spaltprodukte zu suchen ist, und daß daher weit mehr Verbindungen einen „o-Effekt" zeigen sollten als bisher anzunehmen war.

Die größten Spitzen in den Massenspektren organischer Verbindungen können im allgemeinen Bruchstücken zugeordnet werden, die durch Spaltung von Einfachbindungen entstehen. Demgegenüber findet sich im Massenspektrum der o-Methylbenzoesäure[1] die höchste Spitze bei einer Massenzahl, die dem Verlust von H_2O entspricht, d. h. zur Bildung dieses Fragments mußten mindestens zwei Bindungen gleichzeitig gesprengt werden. Diese unerwartete Erscheinung wurde von *McLafferty* und *Gohlke*[1] auch an höher substituierten o-Methylbenzoesäuren beobachtet und als „o-Effekt" bezeichnet. Die Ursache für den bevorzugten gleich-

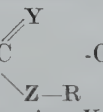
[1] *F. W. McLafferty* und *R. S. Gohlke*, Anal. Chem. **31**, 2076 (1959).

zeitigen Bruch zweier Bindungen sahen die beiden Autoren in der Möglichkeit zur Ausbildung des cyclischen *Zwischen*zustandes I[1, 2], aus dem durch Umlagerung das stabile H_2O-Molekül und die o-chinoide Verbindung II hervorgehen kann.



I II

Ein ähnlicher „o-Effekt" wurde auch an der Salicylsäure und ihren Estern[3], Anthranilsäure-ester[4], 5,7-Dimethyl-2-aminocumaroncarbonsäure-ester-(3)[5] und an o-Methylbenzylalkohol und seinen Estern[6] festgestellt.

Man wird also nicht fehlgehen, diesen massenspektrometrischen „o-Effekt" als charakteristisches Merkmal für Verbindungen der allgemeinen Konstitutionsformel III anzusehen, wobei Z ein Atom mit ungepaartem Elektronenpaar sein muß. Der Rest R kann H oder Alkyl, Y gleich O oder H_2 sein. Eine Verbindung wird dann einen „o-Effekt" geben, sofern sich die an einem Aromaten sitzende  -Gruppe in o-Stellung zu einem Substituenten befindet, der über eine X—H-Bindung verfügt. X kann hierbei eine CH_2-, OH-, NH_2- oder $NHCOCH_3$-Gruppe, aber auch, so wie im Falle der α-Naphthoesäure[1], selbst Glied eines aromatischen Ringes sein. Durch Wasser-, Alkohol-, NH_3- usw. Abspaltung entsteht ein Bruchstück, dem man wie bei IV o-chinoide Struktur zuteilen könnte; aber auch andere Formeln wurden diskutiert[4, 6].

III IV

[2] *F. W. McLafferty*, Anal. Chem. **31**, 83 (1959).

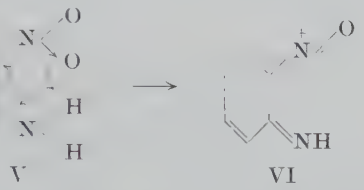
[3] *E. M. Emery*, Anal. Chem. **32**, 1495 (1960).

[4] *K. Biemann*, Application of Mass Spectrometry for the Determination of the Structure of Natural Products in *A. Weissberger*, Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. 1, 3rd ed., Interscience, New York.

[5] *G. Spiteller*, Mh. Chem. **92**, 1142 (1961).

[6] *H. E. Lumpkin* und *D. E. Nicholson*, Anal. Chem. **32**, 74 (1960).

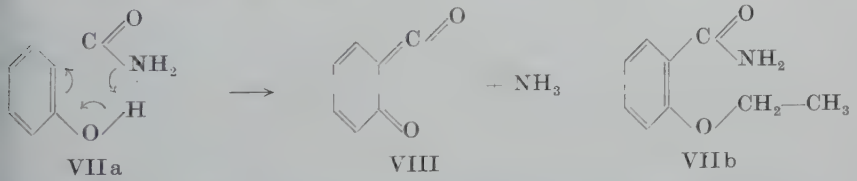
In gleicher Weise dürfte die im Massenspektrum von o-Nitroanilin V beobachtete Abspaltung von OH[7] nach einem ähnlichen Mechanismus als „o-Effekt" deutbar sein.



V VI

In allen Fällen, in denen bisher ein „o-Effekt" beobachtet wurde, läßt sich also die Entstehung der charakteristischen Bruchstücke nach dem von *McLafferty* vorgeschlagenen Mechanismus erklären.

Während sich vom Salycylsäureamid VII a ein „o-Effekt" vorhersehen ließe (die Massenspektren derartiger Säureamide wurden noch nicht näher untersucht), da VII a unter Abspaltung von NH_3 und Bildung von VIII nach dem *McLafferty*-Mechanismus reagieren könnte, fehlt im O-Äthyl-salicylsäureamid VII b die bisher als essentiell anzusehende X—H-Bindung, so daß eine NH_3-Abspaltung über den von *McLafferty* postulierten Mechanismus nicht möglich erschien. Aus diesem Grunde war von VII b kein „o-Effekt" zu erwarten und das Spektrum dieser Verbindung sollte dem ihres m- und p-Isomeren ähnlich sein.



VII a VIII VII b

In Abb. 1 sind die Massenspektren des o-, m-, und p-Äthoxybenzoesäureamides wiedergegeben. Die höchste Spitze wurde als Basisspitze gewählt. Alle Spitzen, deren Intensität 2% der Höhe der Basisspitze überstieg, wurden von Massenzahl 80 an aufgetragen.

Die Spektren von m-(IX) und p-Äthoxybenzoesäureamid (XIV) sind einander tatsächlich sehr ähnlich:

Auf die bei MZ 165 liegende, ziemlich starke Molekulargewichtsspitze folgt eine Spitze bei MZ 149. Dieses Bruchstück entspricht dem Verlust der NH_2-Gruppe. Es ist nicht überraschend, daß im Spektrum von XIV diese Spitze wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei IX: Das im Falle der p-Verbindung entstehende Ion XVI ist besser durch Resonanz stabilisiert als das aus der m-Verbindung gebildete XI.

[7] *J. H. Beynon, G. R. Lester* und *A. E. Williams*, J. Physic. Chem. **63**, 1861 (1959).

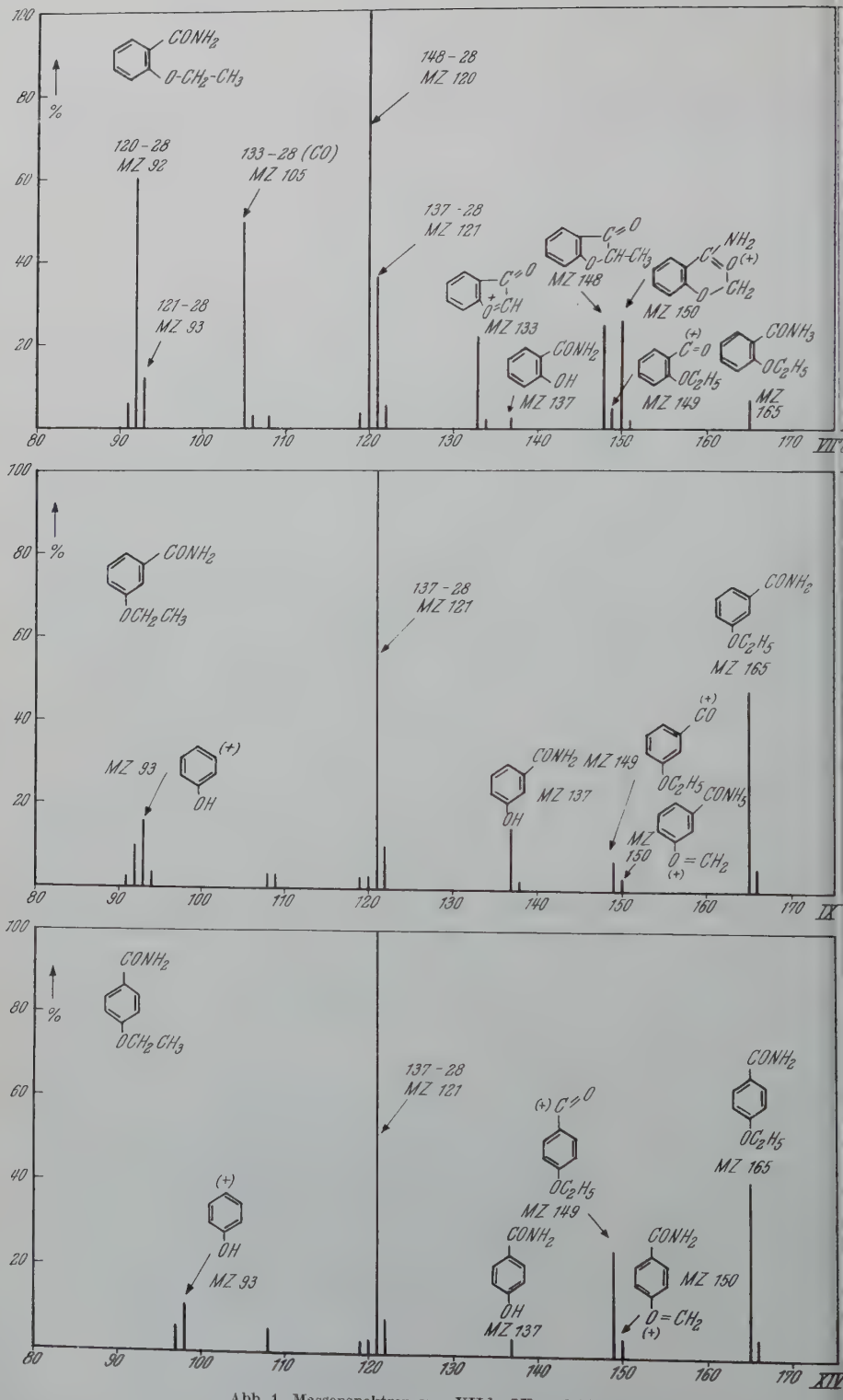
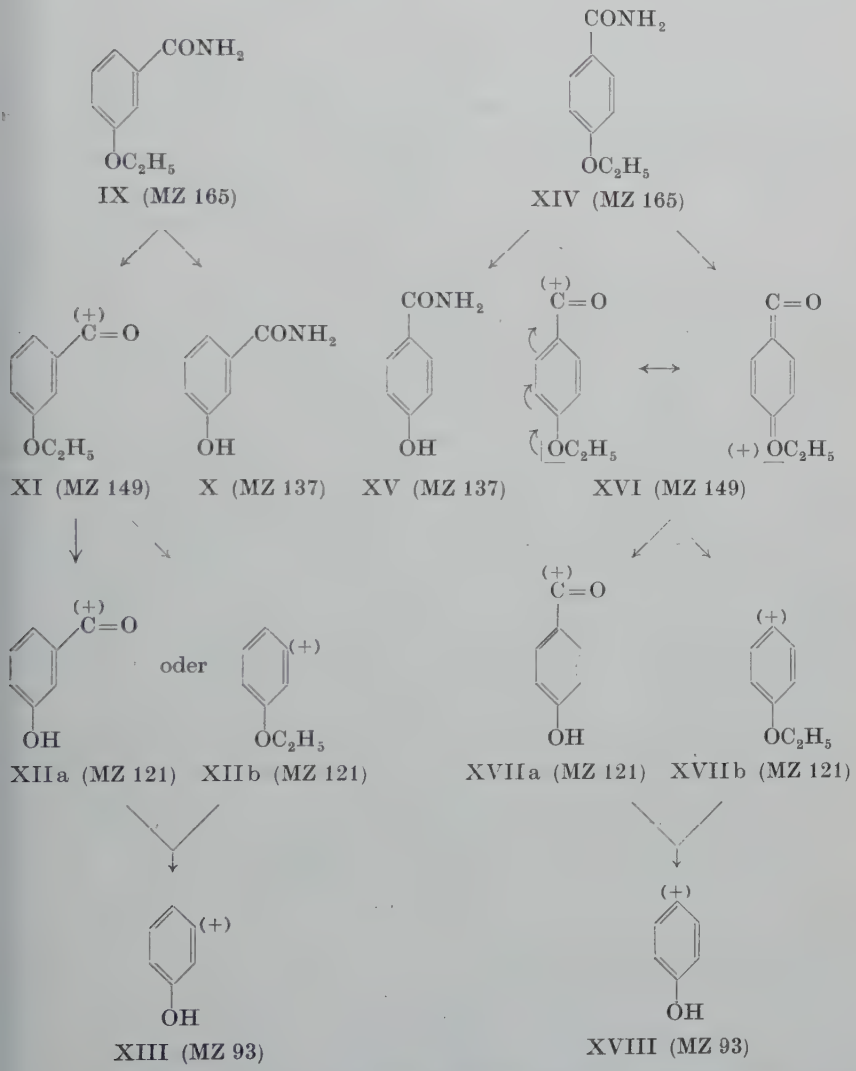


Abb. 1. Massenspektren von VII b, IX und XIV.

Die Spitze bei MZ 137 kommt durch Abspaltung von Äthylen aus IX und XIV unter Bildung der Bruchstücke X und XV zustande. Eine metastabile Spitze bei MZ 114, die dem Übergang 165 → 137 entspricht, beweist die Richtigkeit dieser Annahme.



Die höchste Spitze in den Massenspektren beider Verbindungen liegt bei MZ 121. Dieses Bruchstück entsteht, wie sich aus einer metastabilen Spitze bei MZ 98,5 (entsprechend dem Übergang 149 → 121) erkennen läßt, zumindest teilweise aus dem Fragment der MZ 149, entweder durch

den Verlust von CO oder $CH_2{=}CH_2$, so daß für dieses Spaltstück die Formeln XII a oder XII b, bzw. XVII a und XVII b in Betracht kommen.

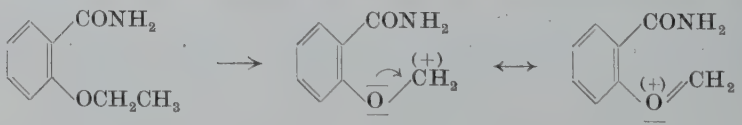
Die Spitze bei MZ 93 endlich leitet sich vom Fragment mit der MZ 121 (metastabile Spitze bei MZ 71,5 entsprechend $121 \rightarrow 93$) durch Abspaltung von CO oder $CH_2{=}CH_2$ ab. Die Formeln XIII und XVIII stellen mögliche Grenzzustände dieser Bruchstücke dar.

Die intensive Spitze bei MZ 65 könnte aus dem Spaltstück der MZ 93 durch Verlust von CO entstehen. Eine Abspaltung von C_2H_2 aus diesem Fragment würde schließlich die starke Spitze bei MZ 39 erklären.

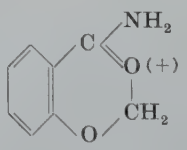
Das Massenspektrum des O-Äthylsalicylsäureamides VII b zeigt ein im Vergleich zu IX und X sehr verschiedenes Bild:

Die wesentlich geringere Intensität der Molekulargewichtsspitze führt zu der Annahme, daß VII b bedeutend leichter in Bruchstücke zerfällt. Die starken Spitzen bei den Massenzahlen 150, 148, 120, 105 und 92 finden sich nicht oder nur sehr schwach in den Spektren der m- und p-isomeren Verbindung. Daher muß angenommen werden, daß ihre Entstehung auf Grund der günstigeren Stellung der Substituenten in VII b möglich ist. VII b zeigt also einen „o-Effekt".

Die Spitze bei MZ 150 (metastabile Spitze bei 136,5, entsprechend dem Übergang $165 \rightarrow 150$) kommt einem Bruchstück zu, das durch Abspaltung einer Methylgruppe entsteht. Weder im Spektrum von IX noch in jenem von X ist bei MZ 150 eine stärkere Spitze zu finden. Daher darf angenommen werden, daß das nach Verlust der Methylgruppe gebildete Ion XIX nicht nur durch Resonanz stabilisiert wird, wie dies auch bei IX und XIV möglich wäre, sondern eine weitere Stabilisierung durch Anteiligwerden eines der benachbarten Elektronenpaare der C=O-Gruppe eintritt, so daß dem Fragment die Formel XX zugeordnet werden kann.



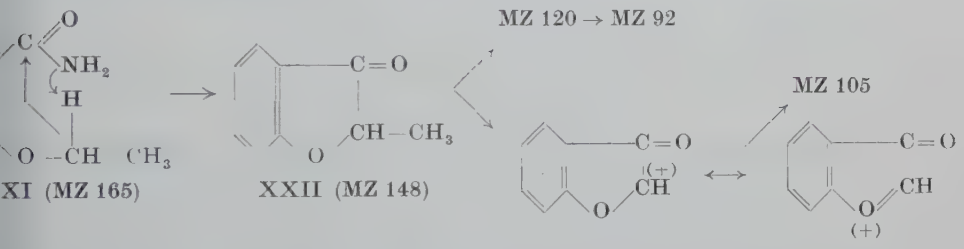
VII b (MZ 165) XIX



XX (MZ 150)

Eine sehr schwache Spitze bei MZ 149 deutet an, daß der bei IX und XIV begünstigte Verlust der NH_2-Gruppe hier nur im geringen Maß stattfindet. Dagegen weist die intensive Spitze bei MZ 148 darauf hin, daß die Amidgruppe als NH_3 abgespalten wird. Der Übergang $165 \rightarrow 148$

wird durch die metastabile Spitze bei MZ 133 bewiesen. Dieser typische massenspektrometrische „o-Effekt" läßt sich nicht mit dem Mechanismus von *McLafferty* erklären, da in diesem Falle ein 7-gliedriger Ring als Zwischenzustand XXI angenommen werden muß. Das Bruchstück bei der MZ 148 verdankt also offenbar seine Entstehung nicht der Möglichkeit von VII b zur Ausbildung eines 6-gliedrigen Zwischenzustandes, sondern vielmehr der Fähigkeit, nach Abspaltung des stabilen NH_3-Moleküls noch ein weiteres stabiles Spaltstück zu bilden. Für dieses Fragment dürfte die Konstitution XXII anzunehmen sein, da auch die bei niedrigeren Massenzahlen liegenden Spitzen durch weiteren Zerfall von XXII gut gedeutet werden können.

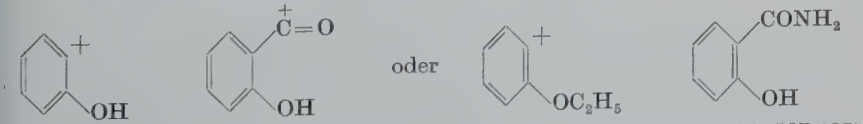


XI (MZ 165) XXII (MZ 148) XXIII (MZ 133)

Aus XXII kann durch Abspaltung der Methylgruppe das Bruchstück XXIII bei MZ 133 entstehen. Dieses verliert nun seinerseits CO und ergibt das Fragment bei MZ 105. *Beynon* zeigte an vielen Beispielen, daß die Abspaltung stabiler Moleküle, insbesondere von CO, ein sehr häufiger Vorgang ist[7].

Die höchste Spitze im Spektrum des O-Äthylsalicylsäureamides VII b liegt bei MZ 120. Dieses Bruchstück kann entweder aus dem Fragment bei MZ 148 durch Abspaltung von 28 Masseneinheiten (CO oder C_2H_4) oder aber auch aus VII b durch Verlust von C_2H_4 und dann erst von NH_3 gebildet werden. Wahrscheinlich sind beide Wege möglich.

Die Spitze bei MZ 92 verdankt ihre Entstehung ganz offensichtlich dem Verlust von CO oder C_2H_4 aus dem Fragment der MZ 120.

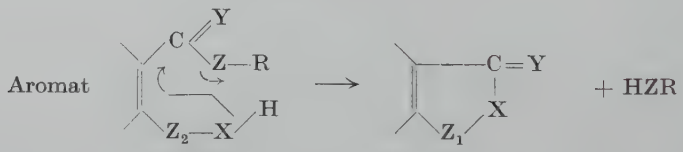


XXIV (MZ 93) XXV (MZ 121) XXVI (MZ 137)

Wie im Spektrum der m- und p-isomeren Verbindung liegen auch bei MZ 93, 121 und 137 stärkere Spitzen. Den diesen Massenzahlen entsprechenden Bruchstücken dürften die Formeln XXIV, XXV und XXVI zuzuschreiben sein.

Das Massenspektrum des O-Äthylsalicylsäureamides VII b läßt sich mit Hilfe der Annahme, daß auf Grund eines bisher unbekannten „o-Effektes" ein Bruchstück der Formel XXII gebildet wird, befriedigend deuten. Zur weiteren Stützung dieser Theorie soll die Verbindung XXII synthetisiert und massenspektrometrisch untersucht werden. Unter der Voraussetzung, daß bei dem Zerfall von VII b im Massenspektrometer tatsächlich XXII gebildet wird, sollten die Spektren von VII b und der synthetisch hergestellten Verbindung XXII einander sehr ähnlich sein.

Auf Grund der hier mitgeteilten Untersuchungsergebnisse ist anzunehmen, daß nicht nur Verbindungen der allgemeinen Konstitutionsformel III, sondern auch solche der Formel XXVII einen „o-Effekt" zeigen; R, X, Y und Z müssen den für Formel III aufgestellten Bedingungen entsprechen, $Z_1 = O$ oder NR.



XXVII

Die Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer der Consolidated Engineering Corp. (CEC) Modell 21—103 c aufgenommen. Das Einführungssystem war auf 140° geheizt, die Ionisierungsspannung betrug 70 eV.

Herrn Prof. Dr. *K. Biemann* (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge) danke ich für die Erlaubnis zur Aufnahme der Spektren an seinem Instrument im massenspektrometrischen Labor des MIT.

Ringerweiterungen an Benzochinol-acetaten, 1. Mitt.:
Synthese von Troponen aus Benzochinol-acetaten

Von

E. Zbiral, J. Jaz und **F. Wessely**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 18. August 1961)

Während die Einwirkung von Diazomethan auf Benzochinolacetate ohne Gegenwart von *Lewis*säuren zur Bildung von Indazolderivaten führt[1], gelingt bei Gegenwart von BF_3 eine Ringerweiterung. Die so erhältlichen Acetoxy-cycloheptadienone stellen geeignete Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Troponen dar, zu denen man durch anschließende saure Verseifung der primären Reaktionsgemische gelangt. Von den Troponen aus ist bereits ein Weg zu Tropolonen bekannt[2], so daß damit auch diese von Chinolacetaten und damit von Phenolen ausgehend darstellbar sind. Der Ringerweiterung scheinen nur jene Benzo-chinolacetate nicht zugänglich zu sein, welche in der zweiten o-Stellung zur Carbonylgruppe einen Substituenten tragen (z. B. das 2,6-Dimethyl-o-benzochinolacetat und das 2,4,6-Trimethyl-o-benzochinolacetat). Die Bedeutung der Methode dürfte vor allem darin liegen, von einem Phenol bestimmter Konstitution ausgehend in zwei Reaktionsschritten zu einem Tropon bekannter Konstitution gelangen zu können.

Als Produkte einer Konkurrenzreaktion treten in 5-Stellung methylierte Chinolacetate auf. Diese Homologisierungsreaktion ohne Ringerweiterung verursacht jeweils die zusätzliche Bildung des entsprechenden homologen Tropons in untergeordnetem Ausmaß.

Über die nichtkatalysierte Umsetzung von Chinolacetaten mit Diazomethan und Diazoalkanen wurde bereits in einer Reiher früherer Arbeiten

[1] *F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **90**, 96 (1959); ferner: *G. Spiteller* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 660 (1959); *G. Spiteller* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **90**, 839 (1959).

[2] *T. Nozoe, S. Ito* und *K. Sonobe*, Proc. Japan. Acad. **29**, 101 (1953); vgl. Chem. Rev. **55**, 67 (1955); *T. Nozoe, T. Mukai* und *J. Minegishi*, Proc. Japan. Acad. **28**, 288 (1952).

berichtet[1]. Dabei wurden die entsprechenden Indazolderivate isoliert. Es gelang bisher nicht, Ringerweiterungsprodukte aufzufinden.

Müller und Mitarbeiter fanden in jüngster Zeit, daß eine Ringerweiterung von Cycloketonen mit Diazoalkanen in Gegenwart von BF_3, Al_2Cl_6 und anderen *Lewis*säuren viel rascher und in höherer Ausbeute eintritt[3]. Zu dem gleichen Ergebnis gelangten unabhängig davon *Johnson* et al.[4] Übereinstimmend konnte man diesen Arbeiten entnehmen, daß bei Vorliegen einer C=C-Bindung in Konjugation zu einer C=O-Gruppe die Homologisierung, d. i. der Eintritt der CH_2-Gruppe, ausschließlich zwischen diesen Funktionen erfolgt; wenn das der Carbonylgruppe benachbarte doppelt gebundene C-Atom einen Alkylrest trägt, erfolgt die Ringerweiterung auf der anderen Seite.

Es war also zu erwarten, daß sich diese Reaktion auch auf die Acetoxy-cyclohexadienone übertragen ließe, wobei Acetoxy-cycloheptadienone entstehen sollten, die sehr geeignete Vorstufen für die Gewinnung von Troponen darstellen. Als Katalysator wählten wir trotz der von *E. Müller* mit Al_2Cl_6 erzielten besseren Ergebnisse BF_3—$(CH_3)_2O$, da Chinolacetate unter dem Einfluß von Al_2Cl_6 äußerst rasch eine Dienon-Phenolumlagerung erleiden[5]. Die Erwartungen konnten im wesentlichen bestätigt werden. Über die vorläufig von uns erhobenen Befunde informiert die anschließende Tabelle*.

In ihr sind für die Acetoxy-cycloheptadienone, die in den primären Reaktionsprodukten enthalten sind, bestimmte Konstitutionsformeln angeschrieben. Diese sind aber nicht streng bewiesen. Das Reaktionsgemisch ist zusammengesetzt. In ihm sind neben den erwähnten Verbindungen das eingesetzte o-Chinolacetat und dessen Homologes, das in der Stellung 5 eine Methylgruppe trägt, enthalten. Wir haben diese Stoffe noch nicht voneinander getrennt. Das Vorliegen von Acetoxy-cycloheptadienonen in dem primären Reaktionsgemisch ergibt sich aus der Möglichkeit, aus ihm Tropone und Cycloheptanonderivate darstellen zu können. Die Homologisierungsreaktion ohne Ringerweiterung folgt aus der Gewinnung des in der 5-Stellung eine Methylgruppe enthaltenden Phenols nach der Hydrierung des primären Reaktionsgemisches. Für die Formulierung der primären Reaktionsprodukte als Acetoxy-cycloheptadienone bzw. Methylhomologe der o-Benzochinolacetate sprechen auch spektroskopische Befunde.

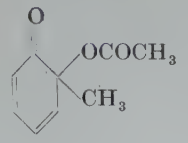
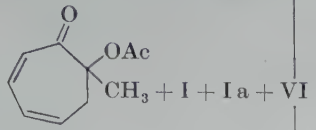
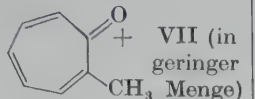
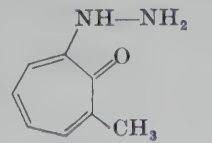
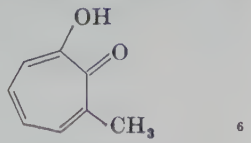
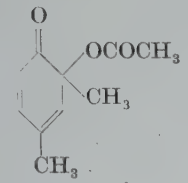
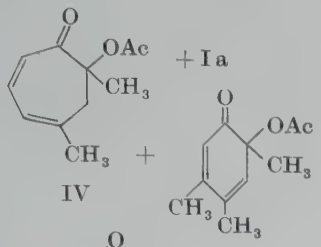
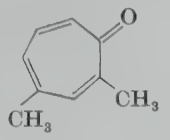
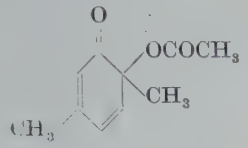
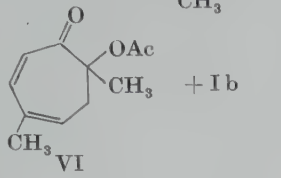
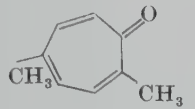
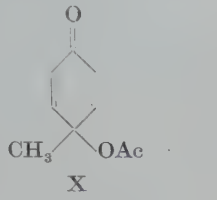
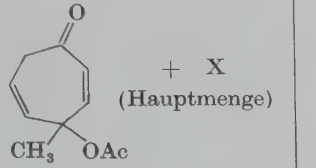
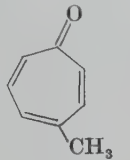
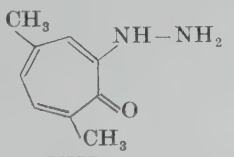
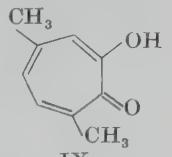
---

[3] *E. Müller, M. Bauer* und *W. Rundel*, Tetrahedron Letters **1960**, No. 13, 30; ferner: dieselben, ibid. **1961**, 136; dieselben, Z. Naturforschg. **15b**, 268 (1960).

[4] *W. S. Johnson, M. Neeman* und *S. P. Birkeland*, Tetrahedron Letters No. **5**, 1 (1960); ferner: *H. O. House, E. J. Grubbs* und *F. W. Gannon*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4099 (1960).

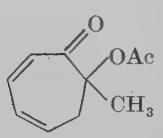
[5] Unveröffentlichte Ergebnisse.

* In der ersten Zeile der Spalte „Primäre Reaktionsprodukte" lies: Ib statt Ia.

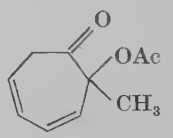
Eingesetztes Chinolacetat	Primäre Reaktionsprodukte	Tropone	Folgeprodukte
 I	 II,	 + VII (in geringer Menge) 11%	 III. Schmp. 126—129°  Schmp. 46—47° [6]
 Ia	 IV	 V, 6,5%	Pikrat Va Schmp. 105—107°
 Ib	 VI	 VII, 20%	Pikrat VIIa. Schmp. 127—131°
 X	 XI	 XII, (1,2%)	 VIII Schmp. 132—134°  IX Schmp. 56—58°
			Pikrat XIIa. Schmp. 125—127°

[6] *S. Seto*, Science Repts. Tohoku Univ., Serie 1, **37**, 367 (1957); ref. in Chem. Rev. **55**, 104 (1955).

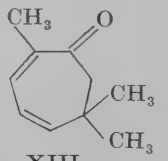
Die IR-Spektren der aus dem 2-Methyl-o-chinolacetat I und dem 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat Ib erhaltenen Reaktionsgemische (Näheres über deren Gewinnung im experimentellen Teil, S. 1161) sind praktisch identisch mit denen der betreffenden Chinolacetate. Dieser Befund spricht für die Formel II des Acetoxy-cycloheptadienons. Eine für eine isolierte Carbonylgruppe charakteristische Frequenz, wie sie die Formel IIa verlangt, konnte nicht aufgefunden werden. Für II spricht auch die Tatsache, daß eine konstitutionell nahe verwandte Verbindung, das Eucarvon (XIII), eine ähnliche Carbonylfrequenz bei 1661 cm^{-1} aufweist[7].



II



IIa



XIII

Die nicht leichte Trennung des rohen Reaktionsgemisches ist die Voraussetzung für die Aufstellung einer gesicherten Konstitutionsformel für die Acetoxy-cycloheptadienone. Die entsprechenden Versuche werden durchgeführt.

Auch über den Reaktionsmechanismus der katalysierten Diazomethaneinwirkung auf die o-Chinolacetate wollen wir keine Meinung äußern; er muß die Bildung von zwei prinzipiell verschiedenen Reaktionsprodukten berücksichtigen: die der Ringerweiterung und die der Homologisierungsreaktion ohne Bildung des Siebenringes. Sicher ist, daß Substitution am C-Atom 6 des Chinolacetates die Ringerweiterungs- und Homologisierungsreaktion verhindert. Ein Substituent am C-Atom 5 verhindert die Homologisierung und führt zu den bisher besten Ausbeuten an Siebenringprodukten.

Im folgenden besprechen wir den Ablauf der Reaktion an den verschiedenen, bisher untersuchten Chinolacetaten.

Aus dem *2-Methyl-o-chinolacetat I* erhielten wir das Reaktionsgemisch *A*. Dieses nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1,7 bis 1,8 Mol H_2 auf. (Diesem Wert wurde ein mittleres Molekulargewicht von 173 zugrundegelegt; Mol-Gew. von I 166, von II 180.) Aus diesem Hydrierwert von *A* war trotz der komplexen Zusammensetzung zu entnehmen, daß ein Ringerweiterungsprodukt II bzw. IIa darin enthalten sein mußte. Denn I nimmt bekanntlich bei der katalytischen Hydrierung nur 1 Mol H_2 auf[8]. Auch das noch weiter unten zu besprechende, in *A* enthaltene Ib, das im Zuge einer Alkylierungsreaktion von I entstanden sein muß, nimmt bei der katalytischen Hydrierung unter den gleichen

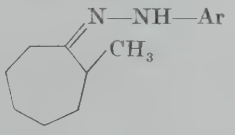
[7] *G. P. Scott* und *D. S. Tarbell*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 240 (1950).
[8] *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1065 (1950).

Bedingungen nur 1,1 Mol H_2 auf. Dies wurde bei einem Kontrollversuch an reinem Ib unter sonst gleichen Bedingungen festgestellt.

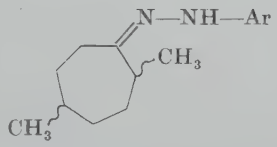
Es entsteht dabei neben dem 2,5-Dimethylphenol das 2,5-Dimethyl-cyclohexanon nur in sehr geringer Menge; wir haben es als Dinitrophenyl-hydrazon XIV vom Schmp. 156—160° abgetrennt.

Wenn man nach der katalytischen Hydrierung von *A* den Gehalt der Reaktionslösung an Essigsäure bestimmt, so findet man einen viel höheren Wert als wenn die Säure nur aus dem vorhandenen I und Ib entstünde. Daraus war zu schließen, daß auch II hydrogenolytisch CH_3COOH abspaltet und in das entsprechende Cycloheptanon übergeht. Ein ganz analoges Verhalten fanden wir auch bei den rohen Ringerweiterungsprodukten IV und VI. Diese hydrogenolytische Abspaltung von Essigsäure aus den Acetoxy-cycloheptadienonen verlangt eine Wasserstoffaufnahme von 3 Molen für die Bildung der Cycloheptanone.

Das entstandene 2-Methyl-cycloheptanon konnten wir als Dinitrophenylhydrazon XV vom Schmp. 118—121° abtrennen; es war identisch mit einer authentischen Probe[9].



XV



XVI

Daneben liegt in dem Hydrierungsprodukt von *A* in weit geringerer Menge auch das Stereoisomerengemisch XVI (2 asymm. C-Atome) der Dinitrophenylhydrazone der beiden 2,5-Dimethyl-cycloheptanone (siehe dazu S. 1165) vor. Seine Bildung ist ohne weiteres zu verstehen, da ja von dem als Konkurrenzprodukt entstandenen Ib ebenso ein Ringerweiterungsprodukt zu erwarten ist. Das Verhältnis von XVI zu XV liegt bei ungefähr 1:4.

Weiters gelang es, aus der Hydrierlösung nach Abtrennung der Ketonanteile aus dem alkalilöslichen Anteil das 2,5-Dimethylphenol abzutrennen. Wir erhielten 13,5% an diesem Phenol und schließen daraus auf etwa die gleiche Menge an Ib in *A*.

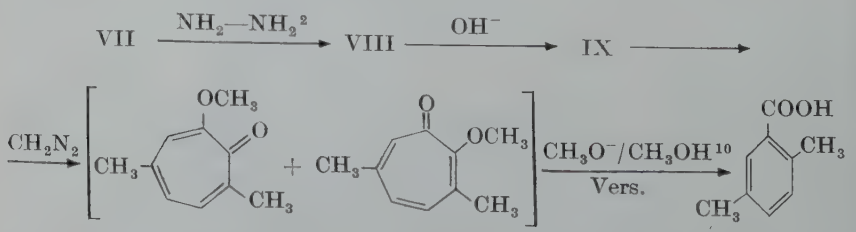
Bei der sauren Verseifung von *A* erhält man nach entsprechender Aufarbeitung ein *Öl B*, das neben wenig 2,5-Dimethyltropon als Hauptmenge das 2-Methyltropon enthält. Das aus *B* dargestellte Pikratgemisch schmilzt von 110—125°; es zeigt die analytischen Daten eines Pikrats eines Monomethyltropons und erfährt auf Zusatz von VIIa keine Erniedrigung des Schmelzbeginns. Bei der Hydrierung nimmt *B* genau

[9] *R. Jacquier* und *H. Cristol*, Bull. Soc. Chim. France **1957**, 606.

3 Mol H_2 auf. Aus dem anschließend gewonnenen Hydrazongemisch kann man durch Umkristallisieren aus CH_3OH das Dinitrophenylhydrazon des 2-Methyl-cycloheptanons rein gewinnen. Dieses ist identisch mit dem bereits oben beschriebenen XV. Daß man *B* praktisch so wie reines 2-Methyltropon für weitere Umsetzungen verwenden kann, folgt daraus, daß man bei der bekannten Umsetzung mit Hydrazin[2] zum 2-Hydrazino-7-methyltropon III (Schmp. 126—129°) gelangt, das man nach einmaligem Umkristallisieren bereits rein erhält. Letzteres kann direkt in einer verlustreichen Austauschreaktion gegen OH in das bereits bekannte 3-Methyltropolon[6] übergeführt werden.

Bei der Umsetzung des *2,4-Dimethyl-o-chinolacetats* Ia beobachteten wir ein analoges Verhalten, wie wir es beim 2-Methyl-o-chinolacetat beschrieben haben. Das erhaltene ölige, primäre Reaktionsgemisch *C* besteht im wesentlichen wieder aus drei Komponenten, wie man aus der Tabelle entnehmen kann. Nach der katalytischen Hydrierung von *C* entstand das Stereoisomerengemisch der beiden 2,4-Dimethyl-cycloheptanone, das in Form der Dinitrophenylhydrazone XVII (Schmelzintervall 100—113°) isoliert wurde. Weiters konnten wir auch an entsprechender Stelle das 2,4,5-Trimethylphenol auffinden. Bei der sauren Verseifung von *C* erhielten wir ein *Öl D*, in dem das Tropon V (2,4-Dimethyltropon) zu etwa 40% enthalten ist. Dies folgt aus dem IR-Spektrum. Das davon dargestellte Pikrat Va zeigt die erwartete Zusammensetzung und den Schmp. 105—107°.

In dem öligen Reaktionsgemisch *E*, das wir bei der Umsetzung des *2,5-Dimethyl-o-chinolacetats* Ib erhielten, lag das entsprechende Acetoxycycloheptadienon VI zu etwa 30—40% vor. Das IR-Spektrum unterschied sich nicht von dem des eingesetzten Ib. Auf diese Tatsache wurde bereits oben hingewiesen. Das in der früher beschriebenen Weise erhaltene Dinitrophenylhydrazongemisch der stereoisomeren 2,5-Dimethylcycloheptanone XVI zeigte ein Schmelzintervall von 105—130°. Das aus *E* gewinnbare 2,5-Dimethyltropon VII lieferte ein Pikrat VIIa mit dem Schmp. 127—131°. Die unveränderte relative Stellung der beiden Methylgruppen bewiesen wir auf folgendem Wege:



[10] Vgl. *W. von E. Doering* und *L. H. Knox*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 838 (1951).

Bei dieser Reaktion erhielten wir, zum Unterschied von den Angaben der Literatur[2, 11], nicht das entsprechende Aminotropon, obwohl wir ganz analog verfuhren.

Als Vertreter aus der para-Reihe der Acetoxy-cyclohexadienone wählten wir X. Es scheint hier aber nur in nicht nennenswertem Maße eine Ringerweiterung zu XI einzutreten, denn das rohe Reaktionsgemisch (*F*) nimmt bei der katalytischen Hydrierung nur 1,1 Mol H_2 auf. Die Menge des nach der sauren Verseifung von *F* anfallenden 4-Methyltropons XII liegt bei nur 1,2%. Das Pikrat XIIa schmilzt bei 125—127°. Das aus ihm wiedergewonnene, gereinigte Tropon nahm bei der Hydrierung 3 Mol H_2 auf und lieferte das 4-Methyl-cycloheptanon, dessen Dinitrophenylhydrazon XVIII einen Schmp. von 140,5—144° zeigte. (Schmp. des Dinitrophenylhydrazons des 3-Methyl-cycloheptanons 130,5—131°[12], Schmp. des Dinitrophenylhydrazons des 2-Methyl-cycloheptanons 122 bis 123°[9]).

Über die Umsetzungen der anderen Benzochinolacetate, die, wie sich vorläufig zeigte, analog verlaufen dürften, berichten wir demnächst.

J. Jaz dankt dem „Fonds National de la Recherche Scientifique Belge" für die Möglichkeit, als „chargé de recherche" an dieser Arbeit teilzunehmen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das entsprechende Chinolacetat (5—10 g) wurde in absol. Äther (100 bis 200 ml) gelöst und auf −10° abgekühlt. Dazu fügten wir die halbe Menge BF_3—$(CH_3)_2O$ (60%). Danach ließen wir unter Rühren 0,9—1,8 l einer über KOH getrockneten (24 Stdn.) äther. Lösung von CH_2N_2 (dargestellt aus 100 bzw. 200 g Nitrosomethylharnstoff und 250 oder 500 ml 50proz. KOH) zutropfen; die Temperatur wurde unter 0° gehalten. Nach beendeter Reaktion trennten wir von gebildetem Polymethylen ab und schüttelten mit ca. 100 ml einer gesätt. Lösung von $NaHCO_3$ durch; die (gelbe) Ätherphase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers gewann man jeweils ca. 80% der eingesetzten Gewichtsmenge des Chinolacetates als öliges Reaktionsgemisch. Dieses ging bei der anschließenden Destillation im Kugelrohr bei 0,1 Torr und einer Badtemp. von 80—100° als gelb gefärbtes Öl über, das in jedem Falle das Ausgangsmaterial für die weitere Behandlung darstellte.

Umsetzung des 2-Methyl-o-benzochinolacetates

10 g I lieferten nach dem eben angegebenen Verfahren 8,15 g eines öligen Reaktionsgemisches *A*. Wenn man dieses auf 0° abkühlt, so kristallisiert beim Anreiben etwas Ausgangsmaterial (I) aus.

[11] *T. Nozoe, T. Mukai* und *M. Tezuka*, Bull. Chem. Soc. Japan. **34**, 622 (1961).

[12] *T. Nozoe, T. Mukai* und *S. Matsumoto*. Proc. Japan. Acad. **27**, 110 (1951); ref.: Chem. Abstr. **46**, 5035 (1952).

Bei der *katalytischen Hydrierung* nahmen 1,5 g *A* über 10proz. Pd/C in reinem Alkohol (150 ml) im Verlauf von 3 Stdn. 363 ml H_2 (20°, 750 Torr) auf.

Berechneter Verbrauch:

für reines I 216 ml,
für reines Ib 200 ml, } Fiktiver Mittelwert: 208 ml
für reines IIa 400 ml;

bei gleichzeitiger hydrogenolytischer Eliminierung von CH_3COOH aus IIa ergibt sich ein Verbrauch von 600 ml. Wenn man das Hydriergut mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnte und die gebildete Essigsäure bestimmte, fand man 86% der für reines I zu erwartenden Menge. Dieser hohe Wert ist nur so zu erklären, daß IIa bei der Hydrierung ebenfalls Essigsäure abspaltet. Nimmt man nun quantitative Eliminierung der Essigsäure aus IIa an, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Wasserstoffaufnahme der Gehalt von IIa in *A* zu 39%. Nach erfolgter Titration fügte man einen deutlichen Überschuß an 2 n NaOH und 150 ml H_2O zu und destillierte das Alkohol-Wassergemisch ab. In das Destillat ging das 2-Methyl-cycloheptanon gemeinsam mit dem Stereoisomerengemisch der beiden 2,5-Dimethyl-cycloheptanone. Es wurde so lange destilliert, bis eine Probe mit *Brady*s Reagens negativ ausfiel. Das gesamte Destillat wurde mit 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin (gelöst in 2 ml konz. H_2SO_4 und 50 ml CH_3OH) bei ca. 60° versetzt und langsam abkühlen gelassen. Nach 24 Stdn. wurde das Gemisch der Dinitrophenylhydrazone aus CH_3OH — H_2O (70:30) umkristallisiert; dabei schied sich XV (hellgelb) mit dem Schmp. 116—119° ab. Bei zweimaligem Einengen der Mutterlaugen fiel noch weiteres XV an (Gesamtmenge: 1,2 g). XV gab im Gemisch mit authentischem 2-Methyl-cycloheptanon-dinitrophenylhydrazon[9] keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Beim weiteren Einengen kristallisierte noch XV aus, das aber bereits stark von XVI (tief orange gefärbt, vgl. S. 1159) durchsetzt war. XVI ließ sich nun beim Umkristallisieren aus C_2H_5OH, in dem XV wesentlich besser löslich ist, abtrennen (Gesamtmenge: 0,3 g).

Die nach der Abtrennung der ketonischen Anteile verbleibende wäßrig-alkalische Lösung wurde mit Äther im Extraktor ausgezogen; dabei konnten 180 mg 2,5-Dimethylphenol (Schmp. 68—72°) isoliert werden, d. i. 13,5%, bezogen auf eingesetztes I. Das I entsprechende o-Kresol wurde nicht mehr eigens isoliert.

Zur *alkalischen Verseifung* nahmen wir 16 g *A* (erhalten aus 20 g I) in 300 ml H_2O und 40 ml CH_3OH auf und erhitzten unter gleichzeitigem Durchleiten von N_2 zum Sieden. Dazu ließen wir 33 ml einer 10proz. NaOH unter gutem Rühren zutropfen. Am Ende der Zugabe zeigte die Lösung ein pH von 11. Sie wurde noch weitere 20 Min. erhitzt. Nach dem Ausziehen mit Äther verblieb ein braun verfärbtes Öl, das bei der anschließenden Destillation im Kugelrohr (0,3 Torr und 55—75° Badtemp.) 2,17 g eines farblosen Öles A_1 ergab. Auf Grund des IR-Spektrums sind in A_1 etwa 80% Tropon enthalten. Das UV-Spektrum dieses Produktes in C_2H_2OH zeigte genau dieselben Extremwerte (1. Maximum 314 mμ; 2. Maximum 230 mμ) wie das von *Nozoe*, *Mukai* und *Tezuka* erst kürzlich beschriebene 2-Isopropyltropon[11]. Die Ausbeute an Tropon, bezogen auf eingesetztes I, beträgt somit 12%. In diesem Tropon sind noch 10—20% 2,5-Dimethyltropon enthalten, so daß sich damit die effektive Ausbeute an 2-Methyltropon auf 10% beläuft. Wie man weiter unten sehen wird, kann man aber dieses Tropongemisch für

weitere Umsetzungen ohne vorherige Abtrennung des höheren Homologen einsetzen.

Bei der *katalytischen Hydrierung* von A_1 nahmen 0,1 g über 10proz. Pd/C in 30 ml C_2H_5OH 80% der berechneten Menge H_2 auf. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators gab man einige Tropfen von *Brady*s Reagens dazu, verjagte anschließend weitgehend das Lösungsmittel und nahm mit etwas heißem CH_3OH auf. Beim Abkühlen schied sich XV ab. Beim weiteren Einengen kristallisierte ein Gemisch von XV mit XVI aus, in dem XV vorherrschte. XVI ist sehr leicht durch seine tief orange Färbung vom hellgelb gefärbten XV zu unterscheiden.

Die *saure Verseifung* von 8 g *A* ergab nach dem Kochen (45 Min.) mit 40 ml C_2H_5OH und 80 ml 30proz. H_2SO_4, nachdem mit Natriumcarbonat auf pH = 12 gebracht worden war, bei mehrmaligem Ausziehen mit Äther und nachfolgender Destillation 2,5 g farbloses Produkt (90—110° Badtemp., 0,8 Torr). Aus dem IR-Spektrum konnte man einen ungefähren Gehalt an 60% Tropon entnehmen. Entsprechend dieser Menge wurden 2,9 g Pikrinsäure in 300 ml Äther gelöst und zu der äther. Lösung des Destillates (20 ml) dazugegeben. Es trat sehr rasch die Pikratfällung ein, welche durch Kühlen im C_2H_5OH — CO_2-Bad vervollständigt wurde (2,6 g). Eine Probe davon zeigte nach dem Umlösen aus Äther ein Schmelzintervall von 110—125° und die analytischen Daten eines Pikrats eines Monomethyltropons.

$C_8H_8O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 48,14, H 3,17, N 12,03.
Gef. C 47,62, H 3,62, N 12,62.

Daß in diesem Pikratgemisch als Nebenmenge VIIa enthalten ist, folgt aus der Entstehungsweise (vgl. 1157 und 1159) sowie aus der Tatsache, daß bei Zusatz von VIIa keine Änderung des Schmelzbeginns zu bemerken ist.

Die obige Hauptmenge des Pikrats lösten wir in 0,5 ml H_2O, fügten 20 ml 2 n NaOH dazu und extrahierten einige Stunden mit Äther. Die Menge des so erhaltenen *B* (0,5 Torr, Badtemp. 65—75°) betrug 0,9 g, d. i. 12,5%, bezogen auf eingesetztes I. Daß man auch das so erhaltene *B* als genügend reines 2-Methyltropon ansehen kann, folgt aus den nachstehenden Umsetzungen.

Darstellung des 2-Hydrazino-7-methyltropons III

0,5 g *B* vermischten wir mit 1,3 ml einer 80proz. Hydrazinhydratlösung und hielten 1¾ Stdn. unter Rückfluß. Es trat starke NH_3-Entwicklung ein. Beim Abkühlen erfolgte weitgehende Kristallisation; die in der wäßrigen Phase befindlichen, gelösten Anteile wurden nicht berücksichtigt[13]. Nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther sammelten wir 200 mg (d. i. 32%) gelbe Nadeln (III) vom Schmp. 126—129°.

$C_8H_{10}N_2O$. Ber. C 63,98, H 6,63, N 18,65. Gef. C 63.54, H 6,71, N 18,85

Aus der Mutterlauge von III kristallisierten noch 40 mg gelber Nadeln mit dem Schmelzbereich 95—110° aus. Ein eigens hergestelltes Gemisch aus III und VIII (2-Hydrazino-4,7-dimethyltropon, vgl. S. 1165) zeigte denselben Schmelzbeginn. NB. Wie schon auf Seite 1161 betont wurde, gelang es nicht, das sonst[12] als Reaktionsprodukt beschriebene Aminotropon zu erhalten. Auch beim weiter unten zu besprechenden 2,5-Dimethyltropon isolierte man nur ein Hydrazinoprodukt. Selbst wenn man nur etwas mehr als die stöchio

[13] Vgl. dazu: *P. Akroyd, R. D. Haworth* und *J. D. Hobson*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 3428.

metrische Menge (1,2 Mol) einer 50proz. Hydrazinhydratlösung verwendet, erhält man als Hauptprodukt ein Hydrazinotropon.

Überführung von III in das 3-Methyltropolon

60 mg III wurden mit 2 ml 6 n NaOH versetzt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt; dabei trat beträchtliche Bildung von Harzmengen ein, von welchen abfiltriert wurde. Nach Verdünnen, Ansäuern und Ausschütteln mit Äther erhielten wir das 3-Methyltropolon (0,05 Torr, Badtemp. 90—100°), das nach dem Umkristallisieren aus Hexan (bei — 70°) den Schmp. 46—47° zeigte. (In der Literatur[6] ist für die Verbindung als Schmp. 50° angegeben.) Ausb.: 4 mg, d. i. 7,4%.

Umsetzung von 2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat Ia

Unter sonst gleichen Bedingungen erhielt man aus 5 g Ia 3,9 g des Reaktionsgemisches *C*.

1 g *C* nahm bei der *katalytischen Hydrierung* an Pd-Mohr in Alkohol in 2 Stdn. 202 ml H_2 auf (20°, 750 Torr). Für reines Ia berechneter Verbrauch: 134 ml. Für das aus Ia durch Alkylierung entstandene 2,4,5-Trimethyl-o-chinolacetat: 125 ml; daraus für die beiden Chinolacetate berechneter fiktiver Mittelwert: 130 ml. Für IV berechneter Verbrauch bei gleichzeitiger hydrogenolytischer Eliminierung der Essigsäure: 375 ml. Die nach der Hydrierung ermittelte Essigsäuremenge betrug 84%.

Aus diesen Daten ergibt sich ein ungefährer Gehalt von 31% VII in *C*. Das Dinitrophenylhydrazongemisch XVII der beiden stereoisomeren Dimethylcycloheptanone wurde ganz analog zu XV (vgl. Seite 1162) abgetrennt; es zeigte einen Schmelzbereich von 100—113° und die erwarteten analytischen Daten.

$C_{15}H_{20}N_4O_4$. Ber. C 56,24, H 6,29, N 17,49.
Gef. C 56,42, H 6,32, N 17,29.

Weiters wurde in bekannter Weise (vgl. dazu S. 1162) das 2,4,5-Trimethylphenol (5—10%) abgetrennt.

Zur *sauren Verseifung von C* versetzte man 1,46 g mit 20 ml C_2H_5OH und 30 ml H_2SO_4 (30%) und hielt 1 Stde. am Sieden. Nach Neutralisation der Säure und Einstellung des pH auf 13 schüttelten wir mehrmals mit Äther aus. Der Ätherrückstand ging bei 0,5 Torr und einer Badtemp. von 75—100° über. Gesammelt wurden 280 mg eines braun verfärbten Öles *D*, in dem nach dem IR-Spektrum 30—40% Tropon enthalten sind. Daraus ergibt sich, bezogen auf die oben erhaltenen 3,9 g *C* bzw. 5 g Ia, eine Ausbeute an 2,4-Dimethyltropon (V) von 6,5%.

Aus einer konz. äther. Lösung von *D* kristallisierte beim Zusatz einer gesätt. äther. Pikrinsäurelösung langsam das Pikrat Va aus, das nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äther den Schmp. 105—107° zeigte.

$C_9H_{10}O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 49,59, H 3,61, N 11,57.
Gef. C 49,95, H 3,71, N 11,57.

Das aus Va zurückgewonnene V nahm bei der *Hydrierung* (10proz. Pd/C) genau 3 Mol H_2 auf.

D nahm unter den gleichen Bedingungen 57% der für 3 Mol berechneten Wasserstoffmenge auf.

Umsetzung des 2,5-Dimethyl-o-chinolacetats Ib

6,6 g Ib, in 200 ml absol. Äther gelöst, lieferten 5,3 g öliges *E*. 1 g *E* nahm bei der *katalytischen Hydrierung* unter zu *A* und *C* analogen Bedingungen

202 ml H_2 auf, d. s. 1,65 Mol, da für 3 Mol H_2 375 ml H_2 berechnet sind (vgl. S. 1164). Die Bestimmung der Essigsäure ergab 85%. Aus diesen Daten errechnet sich ein Gehalt von 39% an VI in *E*.

Im Alkohol-Wasserdampfdestillat (vgl. S. 1162) befand sich das Gemisch der beiden stereoisomeren 2,5-Dimethyl-cycloheptanone. Diese wurden so wie oben (S. 1162) als Hydrazongemisch XVI mit dem Schmelzintervall 105—130° charakterisiert.

$C_{15}H_{20}N_4O_4$. Ber. C 56,24, H 6,29, N 17,49.
Gef. C 56,20, H 6,43, N 17,61.

3 g *E* lieferten bei der *sauren Verseifung* unter den wie oben eingehaltenen Verseifungs- und Aufarbeitungsbedingungen 0,7 g eines farblosen Öles E_1 (0,9 Torr und 80—110°), das laut IR-Spektrum zu 80% VII darstellt. Die Ausbeute an VII, bezogen auf eingesetztes Ib, beträgt somit 20%. Das Pikrat VIIa zeigte nach dem Umkristallisieren aus Äther einen Schmp. von 126,5—131°. Beim Schmelzen dürfte ein teilweiser Zerfall in die Komponenten erfolgen.

$C_9H_{10}O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 49,59, H 3,61, N 11,57.
Gef. C 49,62, H 3,62, N 11,58.

Eine Probe eines aus VIIa isolierten VII nahm bei der katalytischen Hydrierung über Pd-Mohr genau 3 Mol H_2 auf.

Bestimmung der relativen Stellung der beiden Methylgruppen in VII

2-Hydrazino-4,7-dimethyltropon (VIII)

300 mg E_1 wurden mit 0,8 ml einer 80proz. Hydrazinhydratlösung versetzt und 1¾ Stdn. zum Sieden erhitzt (NH_3-Entwicklung). Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Kristallbrei. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther zeigt das Präparat VIII (100 mg) einen Schmp. von 132,5—134°. Ausb. 28%.

$C_9H_{12}N_2O$. Ber. C 65,83, H 7,37, N 17,06.
Gef. C 65,91, H 7,33, N 16,84.

3,6-Dimethyltropolon IX

50 mg von VIII lieferten bei der Umsetzung mit NaOH, wie sie oben für III beschrieben ist (siehe S. 1164), 3 mg IX mit dem Schmp. 56—58°. Eine qualitative Probe zeigte an, daß IX einen Cu-Komplex liefert.

IX wurde in einem Einkugelrohr mit einigen Tropfen einer äther. Diazomethanlösung, die etwas CH_3OH enthielt, 24 Stdn. stehen gelassen. Danach destillierte man den Destillationsrückstand in den Kugelrohrhals (0,1 Torr und 90—100°), schnitt die Endkugel ab und schmolz ein offenes Ende ab. Darauf spülten wir das Destillat mit 0,2 ml einer Lösung von CH_3O^-/CH_3OH (4 ml absol. CH_3OH enthielt 0,02 g Na[10]) ins abgeschmolzene Rohrende zurück, schmolzen auch die andere Rohröffnung zu und ließen 24 Stdn. im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen öffnete man das Rohr, fügte 0,1 ml H_2O dazu, verschloß nochmals und verseifte so den gebildeten 2,5-Dimethylbenzoesäuremethylester durch 3—4stdg. Erwärmen. Beim darauffolgenden Zusatz von ca. 0,2 ml 10proz. HCl kristallisierte neben etwas schmutzigbraunem Produkt, das nicht näher untersucht wurde, die 2,5-Di-

methylbenzoesäure in feinen vergilbten Nadeln vom Schmp. 125—129° aus. Im Gemisch mit einer authentischen Probe[14] (Schmp. 127—130°) trat keine Depression ein.

Umsetzung von 4-Methyl-p-benzochinolacetat X

5 g X lieferten 4,4 g Rohprodukt *F*.

Bei der *katalytischen Hydrierung* über Pd-Mohr (Alkohol) nahm 1 g *F* 160 ml H_2 auf. (Für 1 Mol ber. Menge 145 ml, d. i. 1,08 Mol H_2.) Daraus muß man schließen, daß fast kein Ringerweiterungsprodukt XI vorhanden ist.

Aus 3,4 g *F* entstanden bei der *sauren Verseifung* unter den gleichen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen wie oben 0,4 g des öligen, braun verfärbten Reaktionsgemisches F_1 (79—90°, 0,01 Torr), in dem das Tropon XII etwa zu 10—20% (IR-Spektrum) enthalten ist.

Zur Abtrennung des reinen 4-Methyltropons XII gaben wir zu F_1, welches in 20 ml Äther gelöst wurde, 100 ml einer gesätt. äther. Pikrinsäurelösung. Das sehr rasch ausfallende Pikrat XIIa (120 mg) zeigte nach dem Umkristallisieren aus Äther einen Schmp. von 125—127°.

$C_8H_8O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 48 14, H 3,17, N 12,03.
Gef. C 48,05, H 3,38, N 11,97.

Die Ausb. an 4-Methyltropon XII nach der Zersetzung des Pikrats XIIa (vgl. dazu S. 1163) betrug 35 mg, d. i. bezogen auf eingesetztes X (unter Berücksichtigung der zur Verseifung eingesetzten Menge von *F*), 1,2%.

23 mg XII nahmen bei der *katalytischen Hydrierung* im Verlauf von ¾ Stdn. die berechnete Menge H_2 (14 ml) auf. Nach Abtrennung des Katalysators und Zugabe einiger Tropfen *Brady*s Reagens dampfte man weitgehend ein und erhielt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CH_3OH das zitronengelb gefärbte Dinitrophenylhydrazon XVIII des 4-Methylcycloheptanons mit dem Schmp. 140,5—144°.

$C_{14}H_{18}O_4N_4$. Ber. C 54,89, H 5,92, N 18,29.
Gef. C 55,19, H 6,45, N 18,40.

Für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren danken wir den Herrn Dr. *J. Derkosch* und Dr. *W. Kaltenegger* bestens. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Bieler* im Organisch-Chemischem Institut der Universität Wien durchgeführt.

[14] *W. H. Bentley* und *W. H. Perkin*, J. Chem. Soc. [London] **71**, 157 (1897).

Die sauer katalysierte Umlagerung von 1-Allyl-cyclohexadien-(3,5)-1,2-diolen

Von

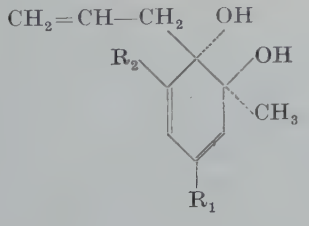
J. Leitich

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 26. September 1961)

1-Allyl-cyclohexadien-(3,5)-diole-(1,2) vom Typ I geben bei Säurebehandlung unter intermediärem Auftreten von 2-Allyl-cyclohexadien-(3,5)-onen (Typ VII) vornehmlich o- oder p-allyl-substituierte Phenole. Deren Bildungsweise wird diskutiert.

Durch die Umsetzung von 2-Methyl-o-chinolacetat bzw. 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat mit Allylmagnesiumbromid werden unter anderem 1-Allyl-2-methyl- bzw. 1-Allyl-2,4-dimethyl-cyclohexadien-(3,5)-*trans*-1,2-diol als kristallierte Substanzen erhalten[1] (I a, b):



I

a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
c: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$

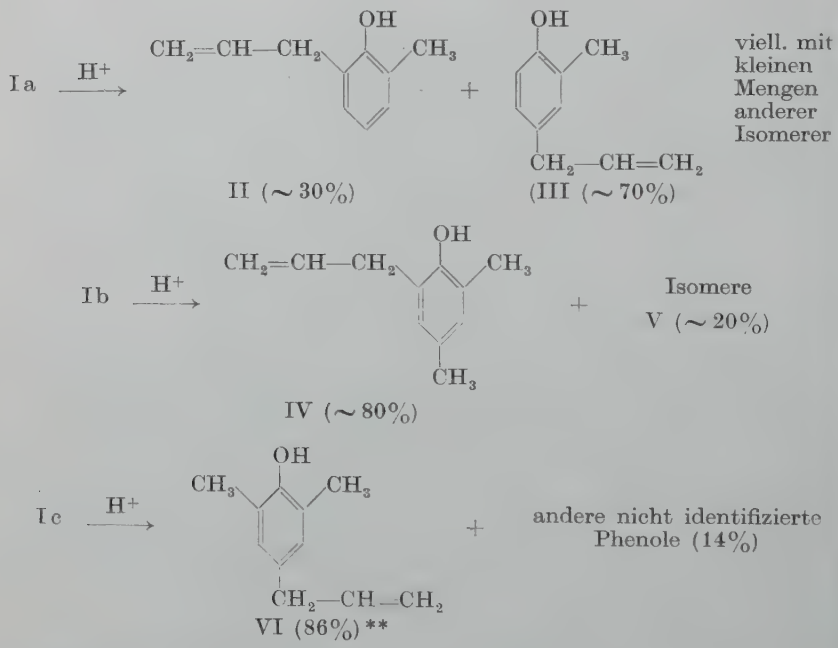
Diese Verbindungen sind gegen Alkalien vollkommen stabil, erleiden jedoch in wäßriger Lösung in der Kälte durch Mineralsäuren eine rasche Umwandlung, wobei unter H_2O-Austritt Gemische von Allyl-methyl- bzw.

[1] *F. Wessely* und *J. Leitich*, Mh. Chem. **92**, 1004 (1961).

Allyl-dimethyl-phenolen entstehen*. Aus Formelschema I ist die Zusammensetzung dieser Gemische ersichtlich.

Das Diol I c konnte nicht in Substanz erhalten werden, da es nicht gelang, es aus dem Gemisch, in dem es nach der Umsetzung von 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat mit Allylmagnesiumbromid anfällt, zur Kristallisation zu bringen. Daher wurde dieses Gemisch, welches phenolfrei war, mit

Formelschema I



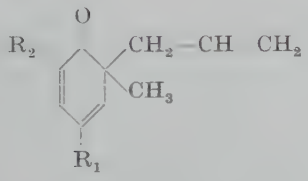
wäßriger Mineralsäure behandelt und die nunmehr gebildeten Phenole durch Extraktion mit wäßriger KOH-Lösung gewonnen.

Die Identifizierung von III, IV, und VI erfolgte über die Phenylurethane und deren Mischschmelzpunkt mit authent. Präparaten, die von II und IV durch Gaschromatographie. Die Mengenverhältnisse von II und III bzw. IV und V wurden gaschromatographisch abgeschätzt, die Menge an VI aus dem Schmelzpunkt des rohen Phenylurethans des Umwandlungsproduktes von I c mit Hilfe einer Schmelzkurve.

* Ähnliche Umlagerungen werden durch Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid in Benzol oder durch Erwärmen mit katal. Mengen Jod in Petroläther auf 40° erreicht, während nach Erwärmen von I a mit Acetanhydrid-Pyridin auf 60° das Ausgangsmaterial regeneriert wurde. Durch thermische Behandlung von I a bildete sich ein kristallisiertes Polymerisationsprodukt.

** Dieser Wert ergibt sich, wenn 2,6-Dimethyl-3-allyl-phenol als Hauptbeimengung angenommen wird.

Die obigen Ergebnisse erfordern zur Erklärung die Annahme, daß durch den Angriff eines Protons die zur Methylgruppe α-ständige OH-Gruppe in I als H_2O abgespalten wird, wobei die im System hervorgerufene positive Ladung eine Wanderung der am Nachbar-C-Atom stehenden Allylgruppe bewirkt; denn nur auf diese Weise erklärt sich zwanglos das Entstehen der Phenole IV und VI aus den Diolen I b bzw. I c. Die Allylgruppe besetzt hiebei bevorzugt Stellungen in o- und p- zu ihrer Ausgangsposition, steht somit im Endprodukt in o- oder p- zur phenolischen OH-Gruppe. Es erhebt sich vorerst die Frage, auf welche Weise die Allylgruppe in die p-Stellung gelangt. Dies wäre auf zwei Weisen denkbar: Erstens, durch eine direkte 1,4-Wanderung der Allylgruppe; zweitens, über ein Cyclohexadienon des Typs VII[1], gebildet durch eine Pinakolin-Umlagerung, als Zwischenstufe:



VII

a: $R_1 = R_2 = H$
b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
c: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$

Während die erste Möglichkeit einen ungünstigen Übergangszustand mit Siebenring verlangen würde, gelang es, Beweise für das intermediäre Auftreten von VII und damit für eine Reaktion entsprechend der zweiten Möglichkeit beizubringen: Aus I b wurde durch kurzzeitige Säurebehandlung und Entfernung der gebildeten Phenole durch Alkaliextraktion eine lichtgelbe Flüssigkeit erhalten, deren U-Rot-Spektrum die Abwesenheit von Hydroxyl und das Vorliegen eines doppelt konjugiert-ungesättigten Ketons (Banden bei 1672 und 1646 K) anzeigte. Das UV-Spektrum wies ein Maximum bei $\lambda = 305$ mμ auf, charakteristisch für das Cyclohexadien-(2,4)-on-(1)-System[2, 4], die Extinktion des Maximums ($\varepsilon = 2260$) entsprach dem Gehalt von etwa 50% VII b in der Flüssigkeit. [Der Rest könnte das isomere 2,4-Dimethyl-4-allyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1) sein.] Durch Weiterbehandlung der Flüssigkeit mit wäßriger Mineralsäure bei Zimmertemperatur wurde sie in phenolisches Produkt umgewandelt. Dieses über VII verlaufende Reaktionsschema stimmt mit den Befunden von *Fahrni, Habich* und *Schmid*[3] überein, die fanden, daß bei der sauer katalysierten Umlagerung von VII c (dargestellt nach *Curtin* und Mitarb.[4]) als Hauptmenge 2,6-Dimethyl-4-allylphenol neben einer kleineren Menge des 3-Allyl-Isomeren gebildet wird.

[2] *J. Derkosch*, und *W. Kaltenegger*, Mh. Chem. **88**, 778 (1957).
[3] *P. Fahrni, A. Habich* und *H. Schmid*, Helv. Chim. Acta, **43**, 448 (1960).
[4] *D. Y. Curtin* und *R. J. Crawford*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3156 (1957).

Nachdem somit die Bildung der Phenole über die Dienone VII aufgezeigt wurde, bleibt trotzdem die Frage nach der *direkten* Bildung der Phenole aus I als etwaiger Nebenreaktion bestehen. Aus den vorliegenden Befunden ergibt sich zwar weder eine Bestätigung noch eine Widerlegung dieser Möglichkeit. Während jedoch, wie erwähnt, eine direkte 1,4-Wanderung des Allylrestes unter Bildung von p-Allylphenolen wegen des damit verbundenen ungünstigen Übergangszustandes mit Siebenring als unwahrscheinlich anzusehen ist, gilt dies für die o-Allylphenole nicht, die aus den Diolen I über eine 1,2-Wanderung, wie sie ja auch bei der Bildung der Dienone VII aus den Diolen I, nur nach der anderen Seite hin, auftritt, entstehen müßten. Mit einer direkten Bildung der o-Allylphenole ist daher zu rechnen, wenn auch nicht feststeht, in welchem Ausmaß.

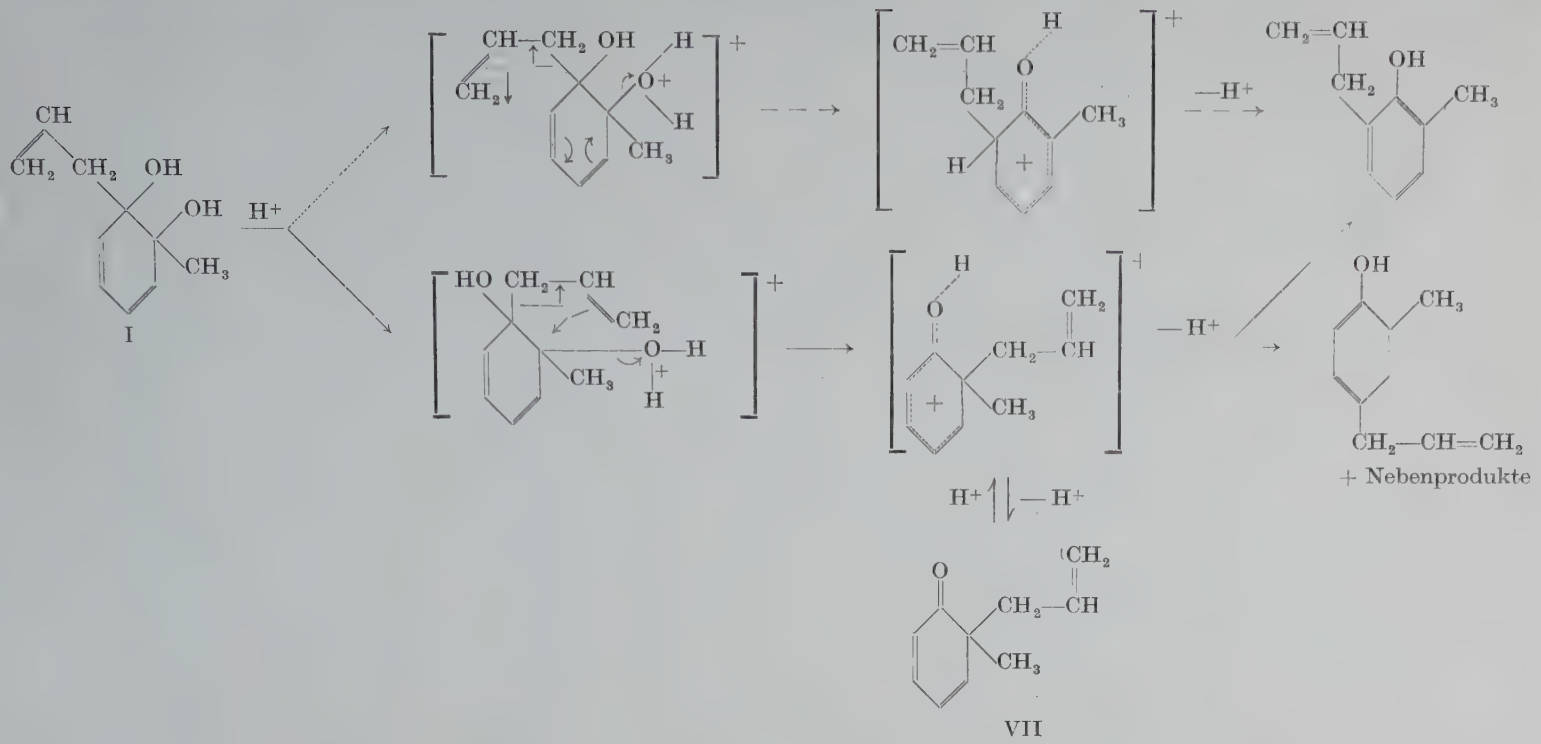
Daß im Verlaufe der Umlagerungen freie, vom Kern völlig losgetrennte Allyl-Kationen auftreten, ist nicht anzunehmen, da das Produkt der Umwandlung von I a in verdünnter wäßriger Lösung gaschromatographisch frei von o-Kresol und von Diallylkresolen ist, während im genannten Fall das Entstehen solcher Produkte als Nebenmengen zu erwarten gewesen wäre. Nur aus dem Produkt der Umlagerung von I c mit 90proz. H_3PO_4 konnte in kleiner Menge (2%) eine schwerer flüchtige phenolische Substanz vom Schmp.: 107—108,5° isoliert werden, möglicherweise ein Dimethyl-diallyl-phenol.

Als Hauptreaktionsschema ist somit auf Grund der gemachten Feststellungen das in Formelschema II dargestellte anzusehen (am Beispiel von I a, mit den oben gemachten Vorbehalten bezüglich der direkten Bildung der Phenole durch einmalige Wanderung des Allylrestes).

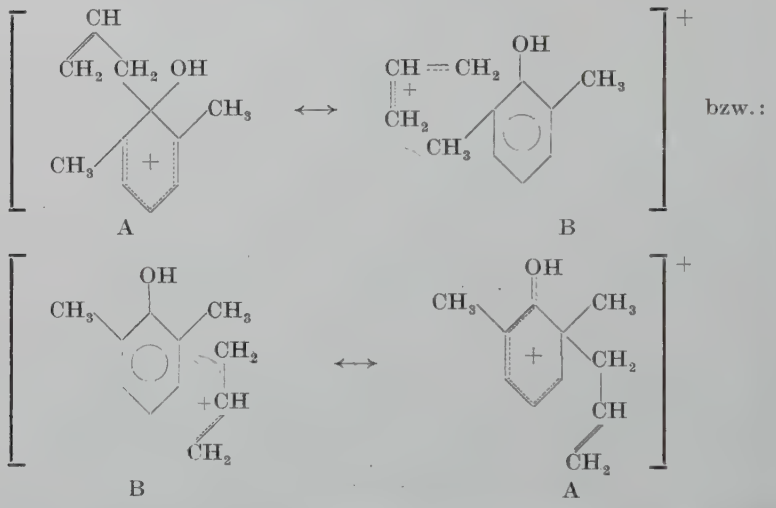
Es fällt nunmehr eine Diskrepanz auf, die zwischen a) der Umwandlung der Diole I in die Dienone VII bzw. direkt in die phenolischen Endprodukte einerseits und b) der der Dienone VII in die phenolischen Endprodukte andererseits herrscht: Bei ersterer (a) führt der Allylrest eine 1,2-Wanderung aus (und vielleicht eine 1,4-Wanderung, wenn man eine direkte Bildung der p-Allylphenole als Nebenreaktion in Betracht ziehen will), in letzterer (b) bevorzugt eine 1,3-Wanderung. Jedoch zeigt sich dabei eine Gesetzmäßigkeit: nämlich, daß in beiden Fällen die Allylgruppe bevorzugt in die Stellungen o- oder p- zur Hydroxylgruppe eintritt.

Die Erklärung dieser Regel ergibt sich aus der Betrachtung der kationischen Übergangszustände bei der Umlagerung. Diese sind in beiden Fällen (a und b) ähnlich; in beiden Fällen werden neben den mesomeren Strukturen mit der positiven Ladung im Kern (A) solche Strukturen, die die positive Ladung in der Allylgruppe tragen (B), zum Übergangs-

Formelschema II

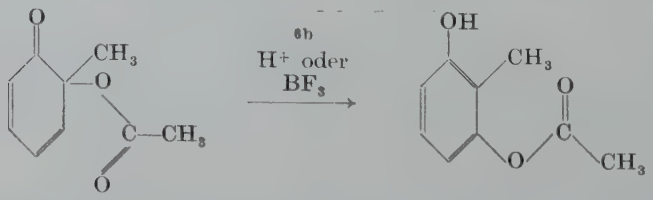


zustand beitragen, entsprechend einer „no-bond"-Resonanz[5] zwischen Kern und Allylgruppe:



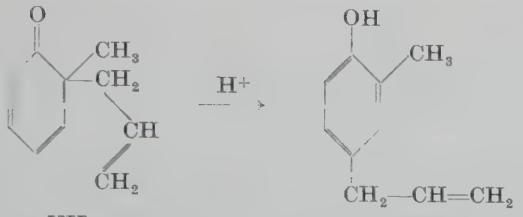
Nun sei postuliert, daß das Gewicht der Strukturen B im Übergangszustand insgesamt das der Struktur A *weit* übertreffe, was plausibel ist, da erstere u. a. einen aromatischen Kern aufweisen. Dann wird sich im Übergangszustand die positive Ladung weitgehend in der Allylgruppe befinden, während der Kern weitgehend aromatisch sein wird, und das Problem wird auf eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution zurückgeführt; die positive Allylgruppe tritt dann bevorzugt in o- und p- zur Hydroxylgruppe ein.

So wird auch verständlich, warum der Acetatrest in der Dienon-Phenol-Umlagerung von 2-Methyl-o-chinolacetat VIII, wie *Wessely* und *Metlesics*[6] fanden, fast ausschließlich eine 1,2-Wanderung vollführt, während beim strukturanalogen VII a, wie zuvor erwähnt, eine 1,3-Wanderung des Allylrestes überwiegt:



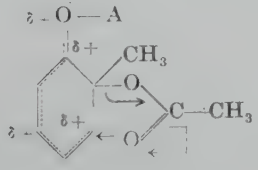
[5] *Wheland*, Advanced Organic Chemistry, 3. Aufl., Wiley & Sons, Inc., New York, London.

[6] a) *F. Wessely* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **85**, 637 (1954); b) Diss. *W. Metlesics*, Univ. Wien, 1955, p. 72.



VII a hauptsächlich

Da die Ausbildung eines CH_3COO^+-Kations sehr viel Energie erfordern müßte, kann Strukturen analog B im Übergangszustand der Umlagerung von VIII kein wesentliches Gewicht zukommen, die positive Ladung wird vielmehr auf den Kern konzentriert sein und die Sauerstoffe des Acetylrestes werden ihre Basizität bewahren. Dementsprechend verläuft die Umlagerung nach dem von *Witkop* und *Goodwin*[7] sowie von *Wessely* und *Metlesics*[6a] formulierten Mechanismus, in welchem der basische Sauerstoff der Acetat-Carbonylgruppe mit der am Kern hervorgerufenen positiven Ladung in Reaktion tritt, wobei diese auf die Stellen o- und p- zur Acetoxy-Gruppe konzentriert ist, so daß 1,2-Wanderung resultiert:



Experimenteller Teil

Zur *Umlagerung* wurden 0,3 g Diol I in 100 ml H_2O gelöst und in der Kälte 10 ml 50proz. H_2SO_4 zugefügt, worauf sich die Lösung zu trüben begann. Gleichzeitig trat ein intensiver terpenartiger Geruch auf (VII), der später dem der phenolischen Produkte wich. Nach 3stdg. Rühren oder Schütteln wurde ausgeäthert, die Ätherschicht nach Trocknung mit Na_2SO_4 eingedampft und der phenolische Rückstand im Kugelrohr bei 11 Torr destilliert, wobei nur ein geringer Rückstand blieb.

Die Überführung in die *Phenylurethane* erfolgte auf die übliche Weise.

Die *Gaschromatogramme* wurden mit Hilfe eines VPC-Apparates, Mk. II, der Fa. *Griffin &George, Ltd.*, bei 210° mit N_2 als Trägergas aufgenommen. Es diente hiezu eine Säule von 180 cm Länge und 8 mm Weite, gefüllt mit „Sterchamol" (Sterchamol-Werke, Wülfrath, Deutschland), welches mit 20 Gew.% „Silicone-DC"-Hochvakuumfett imprägniert war.

Identifizierung der Reaktionsprodukte:

Das Vorliegen einer Hauptmenge an III im Umwandlungsprodukt von I a ergab sich daraus, daß aus dem rohen Phenylurethan des Umwandlungs-

[7] *B. Witkop* und *S. Goodwin*, Exper. **8**, 377 (1952).

produktes (Schmp.: 75—111°) das Phenylurethan von III durch Umlösen aus Petroläther rein erhalten werden konnte (Schmp.: 115—117°, starke Schmelzpunktsdepression im Gemisch mit dem Phenylurethan von 2-Methyl-6-allyl-phenol, identifiziert nach katal. Hydrierung mit Pd/C durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit authent. 2-Methyl-4-propyl-phenylphenylurethan: Schmp.: 133,5—136°). Das Gaschromatogramm des Phenolgemisches wies zwei Signale auf, von denen das eine (30%) mit dem von 2-Methyl-6-allyl-phenol II identisch war, das andere (70%) mit dem von III. Das Vorhandensein kleiner Mengen weiterer Isomerer, deren Signale sich mit dem von III decken (z. B. 2-Methyl-5-allyl-phenol), ist jedoch möglich.

Das Gaschromatogramm des Umwandlungsproduktes von I b wies zu 80% das Signal des 2,4-Dimethyl-6-allyl-phenols IV auf, zu 20% ein Signal von weiter nicht identifizierten Isomeren. Entsprechend erwies sich das Phenylurethan des Produktes (Schmp.: 97—104°) im Mischschmelzpunkt als identisch mit dem von authent. 2,4-Dimethyl-6-allyl-phenol (Schmp.: 108,5—110°, Mischschmp.: 104—110°) und ergab eine starke Schmelzpunktsdepression mit dem Phenylurethan von 2,4-Dimethyl-5-allyl-phenol.

Das rohe Phenylurethan des Umwandlungsproduktes von I c schmolz nach katal. Hydrierung mit Pd/C (Aufnahme von 1 Mol H_2) bei 139—148,5°, nach Umlösen aus Petroläther bei 149—157° und erwies sich dann im Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Derivat von authent. 2,6-Dimethyl-4-propyl-phenol (Schmp.: 156,5—158°). Die Menge an VI im Gemisch (86%) wurde aus der Schmelzkurve der Phenylurethane von 2,6-Dimethyl-4-propyl-phenol und 2,6-Dimethyl-3-propyl-phenol abgeschätzt, denn das 3-Allyl-Isomere dürfte die Hauptbeimengung im Umwandlungsprodukt sein.

Nachweis des intermediär auftretenden VII b:

Die Säurebehandlung von 0,3 g I b in H_2O unter den oben genannten Bedingungen wurde nach 20 min. unterbrochen, das ausgeschiedene Öl in 30 ml Äther aufgenommen, die Ätherschicht mit 10% KOH mehrfach extrahiert, bis die alkalischen Extrakte nach Ansäuern keine Trübung mehr gaben, und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Verblasen des Äthers unterhalb 40° verblieben 0,08 g lichtgelbes, intensiv terpenartig riechendes Öl, dessen spektroskopische Untersuchung, wie oben beschrieben, das Vorliegen von VII b ergab. Wurde es weitere 20 min. bei Zimmertemp., wie oben beschrieben, mit Säure behandelt, so war nach Aufnahme in Äther 0,05 g phenolisches Produkt mit Alkali extrahierbar.

Umlagerung von I a mit Maleinanhydrid in Benzol:

0,3 g I a lieferte nach 2stdg. Erwärmen mit 2 g Maleinanhydrid in Benzol unter Rückfluß und Entfernen des Anhydrids durch Schütteln mit wäßriger $NaHCO_3$-Lösung ein durch Extraktion mit wäßriger Lauge gewinnbares phenolisches Produkt, dessen Phenylurethan nach öfterem Umlösen aus Petroläther bei 114—117° schmolz und sich dann durch Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Derivat von III erwies.

Umlagerung von I b mit J_2 in Petroläther:

0,1 g I b wurde mit 0,01 g J_2 in 10 ml Petroläther 2 Stdn. auf 40° erwärmt. Nach Abtrennung der gebildeten Phenole durch Alkali-Extraktionen ergab die Petrolätherschicht nach Eindampfen 0,03 g vornehmlich VII b enthaltendes Produkt.

Thermische Behandlung von I a:

0,3 g I a, in Substanz 6 Stdn. auf 210° erhitzt, kristallisierte beim Abkühlen durch: Blättchen vom Schmp.: 122—125° (aus Äther).

$(C_{10}H_{14}O_2)_n$. Gef. C 72,50, H 8,71. Ber. C 72,26, H 8,49.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* ergab das 6,6fache des monomeren Ausgangsmaterials. Katal. Hydrierung mit Pd/C in Verbindung mit dem U-Rot-Spektrum der hydrierten Substanz zeigte, daß durch die Polymerisation zwei Doppelbindungen pro Molekül monomerem I a abgesättigt wurden.

Aufnahme und Diskussion der U-Rot-Spektren wurden von Herrn Dr. *J. Derkosch*, Analysen von Herrn *H. Bieler* im hiesigen Institut ausgeführt.

Der Autor möchte dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, für die Förderung dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen im besonderen danken.

Untersuchungen im System Uran—Thorium—Kohlenstoff

Von

F. Benesovsky und **E. Rudy**

Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. September 1961)

Der Dreistoff Uran—Thorium—Kohlenstoff wurde an Hand druckgesinterter, vakuumgeglühter Legierungen röntgenographisch und metallographisch untersucht. Eine Aufteilung der Phasenfelder bei 1700 bzw. 1000° C wurde vorgenommen.

Die in den Randsystemen bekannten Phasen konnten bestätigt werden, allerdings gelang es nicht, die Hochtemperaturformen von UC_2 bzw. ThC_2 zu stabilisieren.

Im Dreistoff konnte der lückenlose Übergang der Monocarbide bestätigt werden. Auch der Gitterkonstantenverlauf stimmt mit früheren Angaben überein. Im sehr sorgfältig untersuchten Schnitt UC_2—ThC_2 konnte auch bei 1900° kein Übergang gefunden werden. Bei 1700° löst UC_2 rd. 30 Mol% ThC_2, umgekehrt löst ThC_2 ebenfalls rd. 30 Mol% UC_2.

Thermodynamisch sind die Carbide des Thoriums stabiler als jene des Urans; was die Luftbeständigkeit betrifft, ist es aber umgekehrt. Berechnungen der Differenz der Bildungsenergien der Monocarbide unter Heranziehung des metallreichen Dreiphasengleichgewichtes ergaben mit der Literatur gut übereinstimmende Werte.

Beim Aufbau des Kernes von Hochtemperatur-Leistungsreaktoren werden die Elemente Uran, Thorium und Kohlenstoff eine entscheidende Rolle spielen, und zwar in Form der Carbide als Brennstoff und Brüter, in Form des Graphits als Brennstoffbehälter und Moderator. Kenntnisse über die Umsetzungen dieser Elemente untereinander, also über den Aufbau des Systems U—Th—C, im fraglichen Temperaturbereich sind daher für die Behandlung aller Fragen, die im Zusammenhang mit Konstruktion und Betrieb derartiger Reaktoren stehen, von größter

Bedeutung. Sonderbarerweise sind unsere Kenntnisse über den Aufbau des Dreistoffs U—Th—C — soweit aus Veröffentlichungen bekannt geworden — noch recht lückenhaft, ja nicht einmal die Randsysteme Uran—Kohlenstoff und Thorium—Kohlenstoff sind, insbesondere im Bereich hoher Temperaturen, hinreichend geklärt[1].

Im System Uran—Kohlenstoff[2, 3] existieren das kubisch flz. UC[4], das kubisch raumzentrierte, lediglich unter 1800° beständige U_2C_3[3, 5–7] und UC_2[2, 4, 5] (CaC_2-Struktur). Bei 1820° geht dieses nach Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen von *W. B. Wilson*[8, 9] in eine kubische Modifikation mit CaF_2-Struktur über*.

Ein älteres Zustandsschaubild des Systems ist inzwischen durch die Untersuchungen von *W. Chubb* und *W. M. Phillips*[10] in dem Sinne abgeändert worden, als zwischen UC und UC_2 ein Eutektikum und eine Mischungslücke besteht.

Im System Thorium—Kohlenstoff existieren ein isotypes kubisch flz. ThC[11] sowie ThC_2 mit einer monoklinen[11, 13] und einer kubischen[14] (CaF_2-Typ) Modifikation*.

Das früher angegebene Zustandsschaubild des Systems ist im Sinne von *F. A. Rough* und *W. Chubb*[15] insoferne zu korrigieren, als zwischen ThC und ThC_2 wahrscheinlich auch ein Eutektikum auftritt und bei

---

[1] Vgl. *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag Wien, demnächst.

[2] *H. A. Wilhelm, P. Chiotti, A. I. Snow* und *A. H. Daane*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, Suppl. No. 2, S. 318—321.

[3] *W. Mallet, A. F. Gerds, D. A. Vaughan* und *H. R. Nelson*, J. Electrochem. Soc. **98**, 505 (1951); **99**, 197, (1952).

[4] *U. Esch* und *A. Schneider*, Z. anorg. Chem. **251**, 254 (1948).

[5] *R. E. Rundle, N. C. Baenzinger, A. S. Wilson* und *R. A. McDonald*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 99 (1948).

[6] *M. D. Burdick, H. S. Parker, R. S. Roth* und *E. L. McGandy*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **54**, 217 (1955).

[7] *A. E. Austin*, und *A. F. Gerds*, Battelle Mem. Inst. BMI 1272 (1958).

[8] *W. B. Wilson*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 77 (1960).

[9] *M. A. Bredig*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 493 (1960).

[10] *W. Chubb* und *W. M. Phillips*, Trans. Amer. Soc. Met., Prepr. 210 (1960).

[11] *H. A. Wilhelm* und *P. Chiotti*, Trans. Amer. Soc. Met. **42**, 1295 (1950).

[12] *M. v. Stackelberg*, Z. Physik. Chem. **B 9**, 437 (1930).

[13] *E. B. Hunt* und *R. E. Rundle*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4771 (1951).

[14] *N. Brett, D. Law* und *D. T. Livey*, J. Inorg. Nucl. Chem. **13**, 44 (1960).

[15] *F. A. Rough* und *W. Chubb*, Battelle Mem. Inst. BMI 1441 (1960), S. 41.

* *S. Langer* (General Atomic, San Diego) konnte die Umwandlung auf Grund sehr sorgfältig durchgeführter thermoanalytischer Messungen ebenfalls nachweisen (persönliche Mitt., Juli 1961). Beim ThC_2 sind die Befunde allerdings noch nicht gesichert, obzwar auch hier in den Abkühlungskurven bei 1600° Hinweise vorliegen.

hohen Temperaturen kein Übergang stattfindet. Der Umwandlungspunkt von ThC_2 wird bei etwa 2000° C angenommen.

Das Randsystem Uran—Thorium[16] ist einfach eutektisch mit einer Mischungslücke im Flüssigen. Thorium nimmt bei 800° etwa 5 At% U auf.

Über den Dreistoff Uran—Thorium—Kohlenstoff liegen bisher nur Teiluntersuchungen vor. Die Monocarbide sind nach *H. Nowotny* und Mitarbeitern[17] sowie *V. Cirilli* und *C. Brisi*[18] lückenlos mischbar. Die Dicarbide sollen nach Untersuchungen von *N. Brett* und Mitarbeitern[14] lückenlos mischbar sein, aber auch bei Schmelzproben waren die Reflexe im Mittelbereich sehr diffus.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial dienten Uranpulver (U.K.A.E.A., Winfrith, 0,14% O), Thoriumpulver (U.K.A.E.A., Winfrith, 0,026% O, 0,12% C, 0,047% Fe, 0,26% Si), Ruß reinst (Degussa, Frankfurt [Main]), Uranmonocarbid UC (hergestellt aus UO_2 + Ruß durch Vakuumcarburierung bei 1800° C; 4,81% ges. C, 0,07% freier C, $a = 4{,}962$ Å) und Urandicarbid UC_2 (hergestellt aus UO_2 + Ruß durch zweistufige Vakuumcarburierung bei 2000° C; [8,5% ges. C, 0,4% freier C]).

Die entsprechenden Pulvermischungen wurden heißgepreßt und die Proben nach sorgfältigem Abschleifen der Graphithaut homogenisierend geglüht, und zwar: freies Uran enthaltende Legierungen 62 Stdn. bei 1000° C im Vak. von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr, freies Thorium und ThC-Mk enthaltende Legierungen 4½ Stdn. bei 1000° C und die restlichen Zusammensetzungen 16 Stdn. bei 1700° C im Vak.

Die röntgenographische Untersuchung der insgesamt 77 Legierungen — auf dem wichtigen Dicarbidschnitt wurden die Proben in Abständen von 2 Mol% gelegt — erfolgte durch Pulveraufnahmen mit CuKα-Strahlung. Die Luftempfindlichkeit der Thorium- und Kohlenstoffreichen Legierungen erforderte eine entsprechende Behandlung bei der Zerkleinerung und Aufnahme in *Mark*-Röhrchen.

Ergebnisse

System Uran—Kohlenstoff

Eine Löslichkeit von Kohlenstoff in Uran konnte nicht nachgewiesen werden, auch der Homogenitätsbereich des Monocarbids ist sehr

[16] *H. A. Saller* und *F. A. Rough*, Battelle Mem. Inst. BMI 1000 (1955), S. 57; *G. G. Bentle*, Proc. Genf 1958, Vol. 6, S. 156/61, Chem. Abstr. **54**, 2127a.

[17] *H. Nowotny*, *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *E. Laube*, Planseeber. Pulvermetallurgie **5**, 102 (1917); Mh. Chem. **89**, 312 (1958).

[18] *V. Cirilli* und *C. Brisi*, Ricerca Sci. **28**, 1431 (1958).

[19] *E. Rudy*, *F. Benesovsky* und *K. Sedlatschek*, Mh. Chem. **92**, 841 (1961).

klein. Als Gitterparameter für UC wurden Werte von $a = 4{,}960$ bis 4,962 Å erhalten. U_2C_3 konnte immer nur in kleinen Mengen neben UC und UC_2 gefunden werden. UC_2 wurde bestätigt; als Gitterparameter fanden wir $a = 3.527$ Å, $c = 5.980$ Å. U_2C_3 konnte in Schmelzproben nicht nachgewiesen werden. In Sinterproben wurde bei einer Zusammensetzung von 33,3 At% das Dicarbid stets in Begleitung des Monocarbids gefunden. Erst bei hohen Kohlenstoffkonzentrationen konnte das reine Dicarbid neben Graphit erhalten werden. In Schmelzproben hingegen war das Dicarbid leicht in reiner Form darzustellen. Die von *W. B. Wilson*[8, 9] bei hohen Temperaturen nachgewiesene CaF_2-Struktur konnte auch durch schroffes Abschrecken aus der Schmelze bei Raumtemp. nicht erhalten werden.

System Thorium—Kohlenstoff

Es wurde insbesondere die metallreiche Seite bei 1500° C untersucht. Danach löst Thorium bei dieser Temperatur rund 6 At% Kohlenstoff, wobei sein Gitter von $a = 5{,}085$ Å auf $a = 5{,}12$ Å aufgeweitet wird. Ab 38 At% C wird nur mehr die Monocarbidphase beobachtet, wobei der Gitterparameter von 5,30 Å auf 5,34 Å bei der stöchiometrischen Zusammensetzung ansteigt. Metallographische Untersuchungen von Legierungen im Gebiet Th—ThC zeigten typische Ausscheidungsstrukturen, so daß bei hohen Temperaturen mit erheblich größeren homogenen Bereichen, sowohl auf der Metall- als auch auf der Monocarbidseite zu rechnen ist. Die Phase ThC_2 konnte ebenfalls bestätigt werden. Die angebliche Hochtemperaturform konnte auch durch schroffes Abschrekken aus der Schmelze bei Raumtemp. nicht stabilisiert werden. Unser Befund über die Existenz einer Mischungslücke zwischen ThC und ThC_2, auch bei hohen Temperaturen, deckt sich mit den Angaben von *N. Brett, D. Law* und *D. T. Livey*[14].

System Uran—Thorium—Kohlenstoff

Auf Grund der röntgenographischen Untersuchungen wurde eine Phasenfeldaufteilung gemäß Abb. 1 vorgenommen. Die vollkommene Mischbarkeit der isotypen Monocarbide war schon aus früheren Arbeiten bekannt und konnte bis herunter zu 800° C bestätigt werden. Die Gitterkonstantenwerte stimmen gut mit den früheren Angaben überein (Abb. 2). Die Phasenfeldaufteilung auf der metallreichen Seite ist durch die Gleichgewichte U—(U, Th)C-Mk und Th—(Th, U)C-Mk charakterisiert. Das Dreiphasengleichgewicht liegt ziemlich weit auf der ThC-Seite, so daß sich auch hier die vergleichsweise größere Stabilität von ThC gegenüber UC im Sinne einer größeren Bildungsenergie zeigt. Dies geht aus den qualitativen Röntgenbefunden und den entsprechenden Gitter-

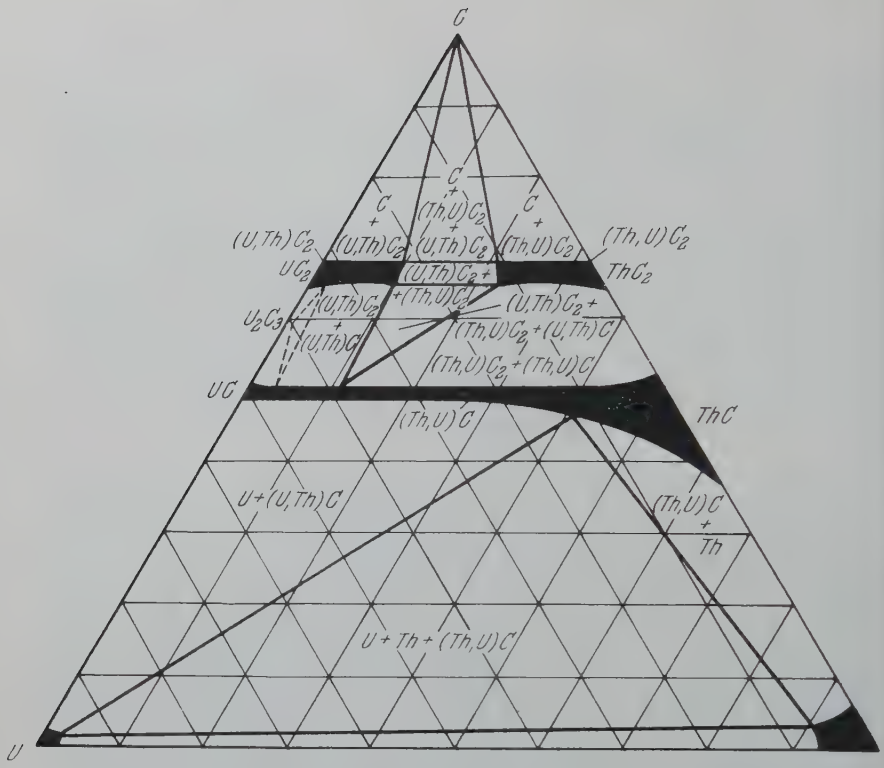


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder im System Uran—Thorium—Kohlenstoff
Bereich UC—ThC—C Schnitt bei 1700°; Bereich U—Th—ThC—UC Schnitt bei 1000°

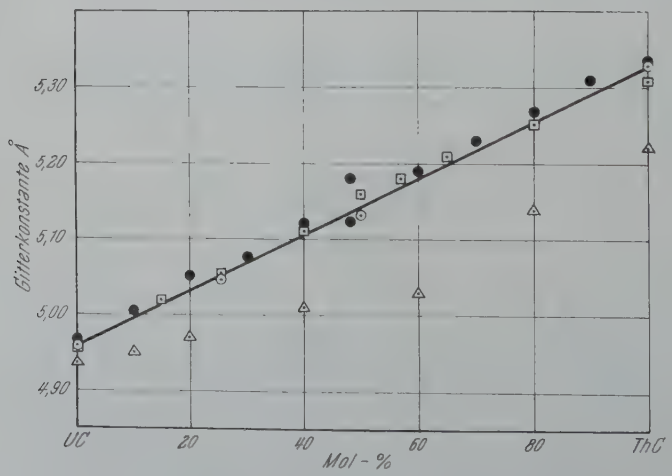


Abb. 2. Gitterkonstantenverlauf in der UC—ThC-Mischkristallreihe
⊙ Werte von *H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky* und *E. Laube*
△ detto für U(C, O)—Th(C, O)
□ Werte von *V. Cirilli* und *C. Brisi*
● Eigene Werte

parametern (Abb. 3) deutlich hervor. Dieser Befund steht auch im Einklang mit der *Pauling*-Beziehung zwischen Bildungsenergien und Elektronegativität, wonach dem ThC eine größere Bildungsenergie zuzuordnen ist als dem UC.

Entgegen früheren Untersuchungen konnten wir auch bei 1900° C keine vollständige Mischbarkeit der Dicarbide feststellen. Die Legierungen waren besonders im Mittelgebiet, trotz langer Glühzeiten, ziemlich inhomogen; dies könnte vielleicht auf die bei der Abkühlung stattfin-

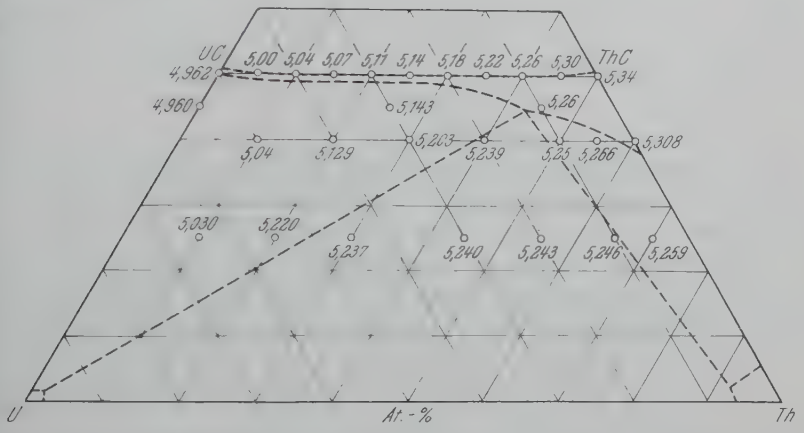


Abb. 3. Gitterparameter der B 1-Phase im System Uran—Thorium—Kohlenstoff

denden Umwandlungsvorgänge zurückgeführt werden. Immerhin sind im Mittelgebiet auf dem Dicarbid-Schnitt eindeutig der UC_2-Typ und der ThC_2-Typ nebeneinander nachweisbar. Nach Abb. 1 nimmt UC_2 rd. 30 Mol% ThC_2 auf; das Gitter von UC_2 wird dabei aufgeweitet. Umgekehrt vermag ThC_2 ebenfalls rund 30 Mol% UC_2 zu lösen. Das Dreiphasengleichgewicht UC_2-Mk—ThC_2-Mk—(U, Th)C-Mk liegt nahe dem Monocarbid des Urans, so daß auch bei den Dicarbiden mit einer größeren Stabilität des Thoriumcarbids im Vergleich zu Urandicarbid gerechnet werden kann. U_2C_3 konnte nur in Proben mit sehr wenig Thorium nachgewiesen werden, sein Existenzbereich konnte nicht eindeutig abgegrenzt werden. Auf Grund seiner Instabilität und aus thermodynamischen Gründen ist mit der im Diagramm gestrichelt gezeichneten Abschnürung zu rechnen.

Während die Urancarbide bei Raumtemp. auch in Pulverform unbegrenzt haltbar sind, unterliegen die Thoriumcarbide einer raschen Oxydation. Noch freies Thorium enthaltende Legierungen werden dabei allerdings ziemlich langsam oxydiert, während Legierungen etwa ab der Zusammensetzung ThC in Pulverform in wenigen Minuten in Oxyd übergehen.

Die stabilen Urancarbide werden durch den Einbau von Thorium gegen den Einfluß der Atmosphäre immer instabiler. Bis zu etwa 30 Mol% ThC in der Monocarbidreihe und etwa 20 Mol% ThC_2 in der Dicarbidreihe können die Mischkristalle bei Raumtemp. an Luft noch als stabil angesehen werden, während Mischkristalle mit höheren Thoriumgehalten einer mehr oder minder schnellen Oxydation unterliegen. Für Brutreaktoren, wo Thorium im Überschuß verwendet wird, müßten derartige Carbidmischkristalle durch Aufbringen von Schutzschichten, vorzugsweise aus Pyrographit, vor dem unmittelbaren Einfluß der Atmosphäre geschützt werden. Zugleich erhofft man durch diese Behandlung den größten Teil der im Reaktor entstehenden Spaltprodukte zurückhalten zu können.

Thermodynamik

Eine näherungsweise thermodynamische Auswertung des Dreiphasengleichgewichtes U—Th—(U, Th)C-Mk im Hinblick auf die Stabilitätsunterschiede UC-ThC ist in folgender Weise möglich:

Unter Vernachlässigung der gegenseitigen Löslichkeit von Uran und Thorium sowie der geringfügigen Löslichkeit des Kohlenstoffs in beiden Metallen reduziert sich die in einer früheren Arbeit[19] angegebene Gleichung auf die Bedingung:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{B 1-Mk}}}{\partial x_{\text{Th (B 1-Mk)}}}\right)_{T,\,p} = G_{\text{Th}} - G_{\text{U}}$$

wobei G_{Th} und G_{U} den freien Energieinhalt beider Metalle bei der Gleichgewichtstemperatur angeben. Mit Hilfe der bekannten spezifischen Wärmen erhält man für $G_{\text{Th}}^{1200^\circ\text{K}} = -21558$ cal.

Eine analoge Berechnung bei Uran liefert unter Berücksichtigung der beiden allotropen Umwandlungen bei 662° C und 772° C den Wert $G_{\text{U}}^{1200^\circ\text{K}} = -21492$ cal.

Die Differenz beider ist also zu vernachlässigen; damit wird der Differentialquotient auf der linken Seite Null.

Der Fußpunkt des Dreiphasengleichgewichtes liegt im Minimum der freien Energie entlang der festen Lösung (U, Th)C. Über den Verlauf der Aktivitäten der Metalle in der Carbidlösung ist nichts bekannt, doch genügt für eine Abschätzung die Annahme einer idealen bzw. regulären Mischung; für diese wird:

$$\Delta G_{\text{B 1-Mk}} = \Delta G_{\text{UC}} + x_{\text{Th (B 1-Mk)}} (\Delta G_{\text{ThC}} - \Delta G_{\text{UC}}) + RT [x_{\text{Th (B 1-Mk)}} \ln x_{\text{Th (B 1-Mk)}} + (1 - x_{\text{Th (B 1-Mk)}}) \ln (1 - x_{\text{Th (B 1-Mk)}})]$$

Differentiation dieser Gleichung und Umgruppierung ergibt

$$RT \cdot \ln \frac{x_{\text{ThC (B 1-Mk)}}}{1 - x_{\text{ThC (B 1-Mk)}}} = \Delta G_{\text{UC}} - \Delta G_{\text{ThC}}$$

Einsetzen der aus dem Dreistoffsystem entnommenen Konzentration sowie einer Gleichgewichtstemperatur von 1000° C liefert

$$\Delta G_{\mathrm{UC}}^{1000^\circ\mathrm{C}} - \Delta G_{\mathrm{ThC}}^{1000^\circ\mathrm{C}} \approx 3500\ \mathrm{cal}$$

welcher Wert mit den für beide Carbide angegebenen Daten gut übereinstimmt.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Synthesen von Heterocyclen, 34. Mitt.:

Über kondensierte N-Heterocyclen

Von

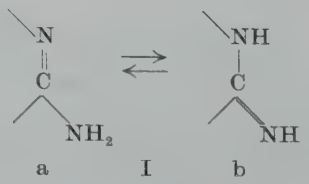
E. Ziegler und E. Nölken

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 19. September 1961)

Verbindungen, die in α-Stellung zum Ring-N-Atom die NH_2-Gruppe tragen, neigen zur Ausbildung einer Ketimidform I b. Deshalb reagieren sie (z. B. 2-Amino-pyrimidin, 2-Amino-thiazol, 2-Amino-benzthiazol, 4-Amino-uracil u. a. m.) mit Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester leicht zu kondensierten N-Heterocyclen.

4-Hydroxy-carbostyril[1] kann u. a. aus Anilin und Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester (Bzm.-Ester) über sein 3-Benzylderivat synthetisiert werden. Analog verläuft diese Reaktion mit N-substituierten Anilinen sowie mit N-Heterocyclen[2, 3] vom Typ des Carbazols, Phenothiazins, Iminodibenzyls u. a. m.



Von speziellem Interesse ist das 2-Amino-pyridin, das nach *A. E. Tschitschibabin*[4] beim Erhitzen mit Malonsäure-diäthylester zum

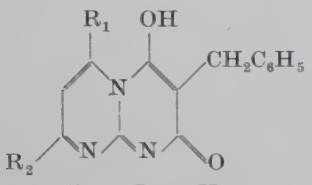
[1] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **90**, 762 (1959).

[2] *E. Ziegler, H. Junek* und *U. Roßmann*, Mh. Chem. **92**, 809 (1961).

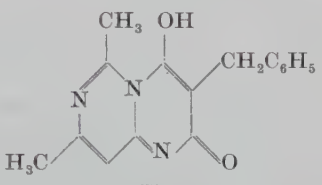
[3] *E. Ziegler, H. Junek, E. Nölken, K. Gelfert* und *R. Salvador*, Mh. Chem. **92**, 814 (1961).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1168 (1924).

Malonyl-α-amino-pyridin kondensiert. Es kann aber auch auf dem oben skizzierten Weg über die Benzylverbindung mit Hilfe des Bzm.-Esters aufgebaut werden. Seine leichte Bildung ist auf die α-Stellung der NH_2-Gruppe zum Ringstickstoff zurückzuführen, wodurch die Ausbildung der



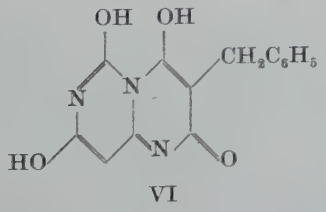
II: $R_1 = R_2 = H$
III: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
IV: $R_1 = R_2 = CH_3$



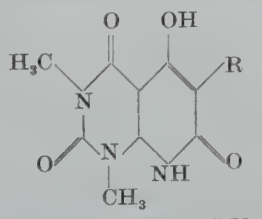
V

reaktiven Ketimidform I b ermöglicht wird. Auf Grund dieser Überlegungen haben wir einige Verbindungen dieser Art auf ihr Verhalten gegenüber Bzm.-Ester untersucht.

2-Amino-pyrimidin reagiert bei 160° mit Bzm.-Ester quantitativ zum 2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin II. Aus 4-Methyl- bzw. 4,6-Dimethyl-2-aminopyrimidin entstehen die entsprechenden Pyrimidino-pyrimidine III bzw. IV (97 bzw. 70% d. Th.). 4-Amino-2,6-dimethylpyrimidin (Cyanmethin) führt zum Ringisomeren von IV, dem 2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-5,7-dimethyl-2*H*-pyrimido[3,4-*a*] pyrimidin V (80% d. Th.). Das Pyrimido-pyrimidin VI erhält man analog zu 97% d. Th. aus Aminouracil. Eine Kondensation des 1,3-Dimethyl-4-aminouracils gelingt auf diese Art nicht, wohl kann dagegen eine solche mit Benzylmalonsäure und $POCl_3$ bei 100° zu VII (15% d. Th.) durchgeführt werden. Eine analoge Reaktion mit Malonsäure ist ebenfalls möglich, die Ausbeute an VIII (17% d. Th.) ist aber auch gering. Diaminotriazin gibt



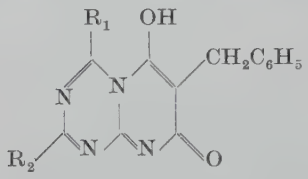
VI



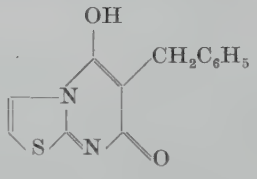
VII: $R = CH_2 \cdot C_6H_5$
VIII: $R = H$

mit Bzm.-Ester nach 5 Min. bei 200° das schon aus der Schmelze kristallisierende Triazinopyrimidin IX, bei dem die Stellung der NH_2-Gruppe (6- oder 8-) fraglich ist. Sehr gut verläuft die Reaktion zwischen 2-Aminothiazol und Bzm.-Ester zum 5-Hydroxy-6-benzyl-7-oxo-*H*-thiazolo-[3,2-*a*]pyrimidin X (97% d. Th.).

2-Amino-benzimidazol, welches ebenfalls die Voraussetzung für eine solche cyclisierende Kondensation besitzt, gibt mit dem Ester in nahezu quantitativer Menge 2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]-benzimidazol XI. Der entsprechende Grundkörper XII entsteht dagegen beim

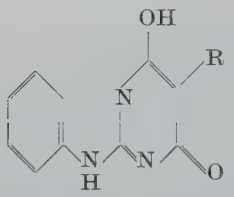


IX: R_1 oder $R_2 = NH_2$

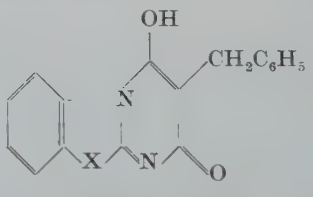


X

Verschmelzen von 2-Amino-benzimidazol mit Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester. Der analog gebaute Sauerstoff- (XIII) bzw. Schwefelheterocyclus (XIV) kann auf die gleiche Art aus 2-Amino-benz-oxazol bzw. -thiazol aufgebaut werden.

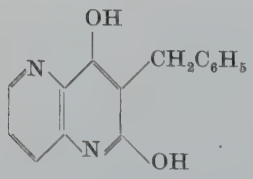


XI: $R = CH_2 \cdot C_6H_5$
XII: $R = H$

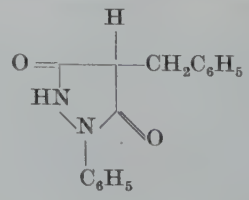


XIII: X = O
XIV: X = S

Die Reaktivität des Bzm.-Esters zeigt sich auch gegenüber 3-Aminopyridin, mit welchem er 2,4-Dihydroxy-3-benzyl-pyrido[3,2-*b*]pyridin XV (36% d. Th.) gibt. Im Prinzip könnte der Ringschluß auch zum C 4-Atom hin erfolgen, was jedoch auf Grund der reaktionsfähigeren 2-Stellung des



XV



XVI

Pyridins wenig wahrscheinlich ist. Interessanterweise läßt sich Malonsäure-bis-(3-amino-pyridid) mit $AlCl_3$ nicht zu dem der Verbindung XV entsprechenden Grundkörper cyclisieren.

Eine Ausnahme bildet das Phenylhydrazin, da es mit Bzm.-Ester zu einem fünfgliedrigen Heterocyclus, dem 1-Phenyl-4-benzyl-3,5-dioxo-pyrazolidin XVI, kondensiert. Als Konstitutionsbeweis kann seine Syn-

these nach der Vorschrift von *A. Michaelis* und *K. Schenk*[5] aus Benzylmalonsäure, Acetyl-phenylhydrazin und $POCl_3$ angesehen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der *I. R. Geigy A. G.*, Basel, durchgeführt, für die wir danken.

Experimenteller Teil

1. *2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (II)*

0,48 g 2-Amino-pyrimidin werden mit 2,9 g Bzm.-Ester 5 Min. auf 160° erhitzt, wobei bereits aus der Schmelze eine Kristallisation erfolgt. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Aceton verbleiben 1,25 g (98% d. Th.). Die Verbindung II löst sich sowohl in verd. Laugen als auch in konz. HCl und läßt sich bei 270° sublimieren. Aus n-Butanol, Phenylacetat oder Nitrobenzol gelbe Platten vom Schmp. 290°.

$C_{14}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 66,39, H 4,38, N 16,59.
Gef. C 66,49, H 4,41, N 16,74.

2. *2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (III)*

Das aus 0,55 g 2-Amino-4-methyl-pyrimidin und 2,9 g Bzm.-Ester nach 20 Min. bei 170° entstehende Rohprodukt wird mit wenig Benzol angerieben und aus Äthanol, Butanol, Dioxan oder Nitrobenzol gereinigt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 255° u. Zers. Ausb. 1,3 g (97% d. Th.).

$C_{15}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 67,40, H 4,90, N 15,72.
Gef. C 67,23, H 4,85, N 15,47.

3. *2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-6,8-dimethyl-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (IV)*

In diesem Falle werden 0,6 g 2-Amino-4,6-dimethyl-pyrimidin mit 2,9 g Bzm.-Ester 20 Min. auf 150° erhitzt. Nach Anreiben mit Benzol verbleiben 1 g (70% d. Th.) an IV. Aus Äthanol gelbe Prismen, aus Butanol, Dioxan bzw. Nitrobenzol feine Nadeln vom Schmp. 216° und Zers.

$C_{16}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 68,31, H 5,38, N 14,94.
Gef. C 68,42, H 5,30, N 15,07.

4. *2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-5,7-dimethyl-2H-pyrimido[3,4-a]pyrimidin (V)*

0,6 g 4-Amino-2,6-dimethyl-pyrimidin und 2,9 g Bzm.-Ester geben nach 20 Min. bei 200° 0,7 g (50% d. Th.) an V. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Benzol-Cyclohexan (1:1) kristallisiert man aus Benzol, Dioxan oder Trichloräthylen. Lange, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 229°.

$C_{16}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 68,31, H 5,38, N 14,94.
Gef. C 68,18, H 5,41, N 15,03.

5. *2-Oxo-3-benzyl-4,5,7-trihydroxy-2H-pyrimido[3,4-a]pyrimidin (VI)*

0,4 g 4-Aminouracil geben nach 5 Min. bei 260—270° mit 1,84 g Bzm.-Ester 0,87 g (97% d. Th.) an Verbindung VI. Aus Nitrobenzol oder m-Kresol Nadeln vom Schmp. über 350° u. Zers.

$C_{14}H_{11}N_3O_4$. Ber. C 58,94, H 3,89, N 14,73.
Gef. C 58,96, H 3,84, N 14,49.

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3568 (1907).

6. *1,3-Dimethyl-5-hydroxy-6-benzyl-2,4,7-trioxo-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-pyrido[2,3-d]pyrimidin (VII)*

2,35 g 1,3-Dimethyl-4-aminouracil, 3,5 g Benzylmalonsäure und 1,4 ml $POCl_3$ werden durch 15 Min. auf 100° erhitzt. Aus Toluol Nadeln vom Schmp. 236—237°.

$C_{16}H_{15}N_3O_4$. Ber. C 61,33, H 4,82, N 13,42.
Gef. C 61,62, H 5,09, N 13,30.

7. *1,3-Dimethyl-5-hydroxy-2,4,7-trioxo-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-pyrido[2,3-d]pyrimidin (VIII)*

Ein Gemisch von 3,1 g 1,3-Dimethyl-4-amino-uracil, 2,5 g Malonsäure und 2,8 ml $POCl_3$ wird 15 Min. auf 100° erwärmt, mit H_2O zersetzt und der laugenlösliche Anteil isoliert. Aus Eisessig—H_2O (3:1) Nadeln vom Schmp. 270°. Ausb. 0,75 g.

$C_9H_9N_3O_4$. Ber. C 48,49, H 4,03, N 18,82.
Gef. C 48,55, H 4,05, N 18,79.

Das *Acetat* kristallisiert aus Äthanol in Plättchen vom Schmp. 163°.

$C_{11}H_{11}N_3O_5$. Ber. C 49,80, H 4,15, N 15,83.
Gef. C 49,77, H 4,31, N 15,93.

8. *2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-5-(oder-7)-amino-2H-pyrimido[1,2-a]sym. triazin (IX)*

0,55 g Diamino-triazin und 5,8 g Bzm.-Ester werden 5 Min. auf 200° erhitzt. Nach Anreiben mit Benzol kann IX aus Eisessig bzw. Nitrobenzol gereinigt werden. Hellgelbe Nadelbüschel vom Schmp. 318° u. Zers.

$C_{13}H_{11}N_5O_2$. Ber. C 57,98, H 4,12, N 26,01.
Gef. C 58,26, H 4,17, N 25,63.

9. *5-Hydroxy-6-benzyl-7-oxo-7H-thiazolo[3,2-a]pyrimidin (X)*

0,5 g 2-Amino-thiazol und 2,9 g Bzm.-Ester erhitzt man etwa 7 Min. auf 240°, wäscht das Rohprodukt mit Aceton und kristallisiert X aus Äthanol oder Xylol (Platten) bzw. Dioxan (Nadeln). Schmp. 241°.

$C_{13}H_{10}N_2O_2S$. Ber. C 60,46, H 3,90, N 10,85, S 12,42.
Gef. C 60,70, H 3,86, N 10,75, S 12,17.

Das leicht herstellbare *Monoacetat* kristallisiert aus Cyclohexan in langen Nadeln und schmilzt bei 106°.

$C_{15}H_{12}N_2O_3S$. Ber. C 59,98, H 4,03, N 9,33, S 10,68.
Gef. C 60,16, H 4,02, N 9,46, S 10,55.

10. *2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-2H-pyrimido[1,2-a]benzimidazol (XI)*

0,67 g 2-Amino-benzimidazol werden mit 2,88 g Bzm.-Ester 5 Min. auf 260° erhitzt, wobei eine heftige Reaktion unter Abscheidung von XI einsetzt. Nach Anreiben mit Aceton verbleiben 1,33 g (95% d. Th.) an XI. Aus Nitrobenzol farblose Sternchen vom Schmp. 337°. Die Verbindung löst sich in verd. Lauge und sublimiert um 300°.

$C_{17}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 70,09, H 4,50, N 14,42.
Gef. C 69,98, H 4,35, N 14,29.

Das auf die übliche Art darstellbare *Diacetat* kristallisiert aus Nitrobenzol in Nadeln vom Schmp. 169,5°.

$C_{21}H_{17}N_3O_4$. Ber. C 67,20, H 4,56, N 11,20.
Gef. C 67,41, H 4,35, N 11,24.

11. *2-Oxo-4-hydroxy-2H-pyrimido[1,2-a]benzimidazol (XII)*

In diesem Falle werden 0,67 g 2-Amino-benzimidazol mit 2,4 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester 3 Min. auf 125° erhitzt, wobei der Kolbeninhalt kristallin erstarrt. Nach Behandeln mit kaltem Aceton wird XII aus Anilin kristallisiert und schmilzt um 330° u. Zers. Ausb. 1 g (100% d. Th.). Da XII immer etwas Anilin festhält, wurde sein *Diacetat* analysiert.

$C_{14}H_{11}N_3O_4$. Ber. C 58,94, H 3,98, N 14,73.
Gef. C 58,97, H 3,88, N 14,59.

12. *2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-2H-pyrimido[2,1-b]benzoxazol*

Ein Gemisch von 0,67 g 2-Amino-benzoxazol und 2,9 g Bzm.-Ester wird kurz (etwa 3 Min.) auf 180° erhitzt und die kristalline Schmelze mit Aceton angerieben. Ausb. 1,45 g (100% d. Th.). Aus Nitrobenzol lange Nadeln vom Schmp. 295°.

$C_{17}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 69,85, H 4,14, N 9,58.
Gef. C 69,68, H 4,11, N 9,57.

Das aus Essigester in Prismen kristallisierende *Monoacetat* schmilzt bei 153°.

$C_{19}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 68,26, H 4,22, N 8,38.
Gef. C 68,17, H 4,00, N 8,41.

13. *2-Oxo-3-benzyl-4-hydroxy-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazol (XIV)*

0,14 g 2-Amino-benzthiazol werden mit 0,54 g Bzm.-Ester 3 Min. auf 180° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Rohprodukt aus Butanol, Eisessig, Xylol bzw. Nitrobenzol gereinigt. Lange Nadeln vom Schmp. 255°. Ausb. 0,26 g (90% d. Th.).

$C_{17}H_{12}N_2O_2S$. Ber. C 66,21, H 3,92, N 9,09, S 10,40.
Gef. C 66,22, H 3,89, N 9,30, S 10,32.

14. *2,4-Dihydroxy-3-benzyl-pyrido[4,3-b]pyridin (XV)*

Man erhitzt 0,47 g 3-Amino-pyridin und 2,9 g Bzm.-Ester durch 2 Stdn. auf 280° und reibt das Rohprodukt mit warmem Nitrobenzol an. Ausb. 0,45 g (36% d. Th.). Aus Butanol, Phenylacetat bzw. Nitrobenzol farblose Platten vom Schmp. 300° u. Zers. In Dioxan—H_2O violettrote $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 71,41, H 4,80, N 11,11.
Gef. C 71,40, H 4,78, N 11,34.

Die Verbindung XV gibt ein *Monoacetat*, das aus Benzol bzw. Eisessig in Nadeln kristallisiert. Schmp. 210°.

$C_{17}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 69,38, H 4,80, N 9,52.
Gef. C 69,41, H 4,94, N 9,55.

15. *Malonsäure-bis-(β-pyridylamid)*

3 g Malonsäure-diäthylester und 3,5 g 3-Amino-pyridin werden 30 Min. zum Sieden erhitzt und nach Abdestillation des Alkohols der Rückstand

mit Nitrobenzol angerieben. Ausb. 3,2 g (67% d. Th.). Aus Nitrobenzol Kristalle vom Schmp. 212°.

$C_{13}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 60,93, H 4,72, N 21,86.
Gef. C 60,98, H 4,78, N 21,66.

16. *1-Phenyl-4-benzyl-3,5-dioxo-pyrazolidin (XVI)*

a) 0,54 g Phenylhydrazin und 2,88 g Bzm.-Ester geben, 5 Min. auf 190 bis 200° erhitzt, 1,3 g (98% d. Th.) Rohprodukt an XVI. Nach Behandeln mit kaltem Benzol kann XVI aus Benzol oder Chloroform gereinigt werden. Nadeln vom Schmp. 182°.

b) 3,9 g Benzylmalonsäure, 3 g Acetyl-phenylhydrazin und 2,8 g $POCl_3$ werden 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Zersetzen mit H_2O wird das Öl isoliert und dieses mit Benzol behandelt. Ausb. 4,2 g (80% d. Th.). Schmp. bzw. Mischschmp. 182°.

$C_{16}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 72,16, H 5,30, N 10,52.
Gef. C 71,90, H 5,18, N 10,34.

Acylierung von Inden-Natrium in Tetrahydrofuran[1]

Von

R. Riemschneider und **W. Grunow**[2]

Aus der Freien Universität Berlin, Lehrstuhl für Biochemie

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juli 1961)

Die Reaktion von Inden-Na mit aliphatischen und aromatischen Säurechloriden führt zu 8-Alkyl- und 8-Aryl-8-acyloxy-benzofulvenen (II).

Aus den Produkten der Umsetzung von Cyclopentadien-Li und Cyclopentadien-Na mit Acylchloriden lassen sich keine Mono-, sondern nur Diacylsubstitutionsprodukte isolieren[3, 4]. Das zunächst gebildete Monoacylcyclopentadien reagiert sofort weiter, so daß Fulvenolester und/oder o-Substitutionsprodukte entstehen[4, 5]. Die Reaktion von Cyclopentadien-Na mit Acetylchlorid in Tetrahydrofuran (THF) verläuft in beiden Richtungen: Neben dem als Monoenol vorliegenden o-Diacetyl-cyclopentadien erhielten wir 6-Acetoxy-6-methyl-fulven (I) als zweites Reaktionsprodukt[4].

Im Gegensatz zur Acylierung der Alkalimetallderivate des Cyclopentadiens ist bei der Acylierung von Inden-Na kaum o-Disubstitution[6] zu erwarten, weil im mesomeren Anion des Inden-Na oder Monoacyl-

---

[1] 19. Mitt. der Reihe „Acylderivate cyclischer Verbindungen".

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Hamburg-Blankenese, Postfach 13 664.

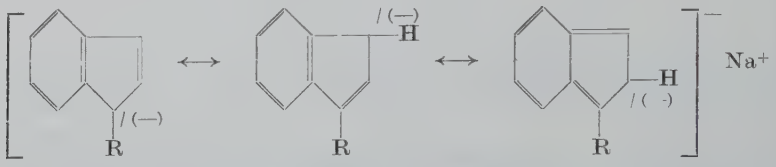
[3] *W. J. Linn* und *W. H. Sharkey*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4970 (1957).

[4] 7. Mitt. dieser Reihe, *R. Riemschneider* und *M. Krüger*, Mh. Chem. **90**, 573 (1959).

[5] *R. Riemschneider* und *R. Nehring*, Mh. Chem. **91**, 826 (1960).

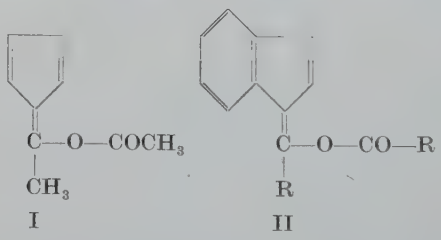
[6] o-Diacylindene wären für Untersuchungen über die Farbreaktion von o-Diacylverbindungen mit Aminosäuren von Interesse. Vgl. 16. Mitt. dieser Reihe, Mh. Chem. **91**, 1034 (1960).

inden-Na das freie, die negative Ladung tragende Elektronenpaar nur unter gleichzeitiger Aufhebung der aromatischen Struktur des 6-Ringes in die 2-Stellung verschoben werden kann.

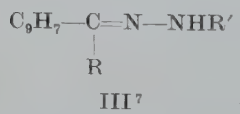


Dagegen kann mit der Bildung von Enolestern vom Typ I auch bei der Acylierung des Inden-Na gerechnet werden, da sich Inden und Cyclopentadien in bezug auf die Fulvenbildung ähnlich verhalten.

Diese Vorstellungen konnten experimentell bestätigt werden: Aus den Umsetzungsprodukten von Inden-Na mit Acetyl-, Propionyl- bzw. Benzoylchlorid in THF erhielten wir die Benzofulvenolester II a—II c. Ihre Konstitution ergibt sich aus IR-spektroskopischen Untersuchungen, Verseifungsversuchen und der Bildung von Monoacylindenderivaten (III) bei der Reaktion von II a und II b mit Semicarbazid und 2,4-Dinitrophenylhydrazin.



II	R	Schmp. °C	n_D^{21}
a	CH_3	67—68	
b	C_2H_5		1,5867
c	C_6H_5	131—133	



III[7]

III	R	R'	Schmp. °C
a	CH_3	$CONH_2$	218—221
b	C_2H_5	$CONH_2$	191—192
c	CH_3	$C_6H_3(NO_2)_2$	215—218

Aus den in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen IR-Spektren von II a und II c läßt sich sowohl auf das Vorliegen der Enolestergruppierung (II a: Absorptionsbande bei 1760 cm^{-1}; II c: bei 1747 cm^{-1}) als auch — durch den Vergleich mit Spektren von Fulvenen, Benzofulvenen und Dibenzofulvenen[8] — auf das Vorhandensein des Benzofulvensystems schließen. Die Spaltung der Enolestergruppierung und Bildung ent-

[7] C_9H_7 = Indenyl.

[8] *J. C. Wood, R. M. Elofson* und *D. M. Saunders*, Analyt. Chem. **30**, 1339 (1958).

sprechender Monoacylindenderivate unter dem Einfluß von Semicarbazid bzw. 2,4-Dinitro-phenylhydrazin erfolgt nur bei II a und II b. II c wird unter denselben Bedingungen nicht angegriffen. Durch Kochen mit äthanol. NaOH werden II a—II c verseift. In den Verseifungslösungen von II a und II b konnten Essigsäure bzw. Propionsäure als p-Chlorphenacylester nachgewiesen werden, aus II c wurde Benzoe-

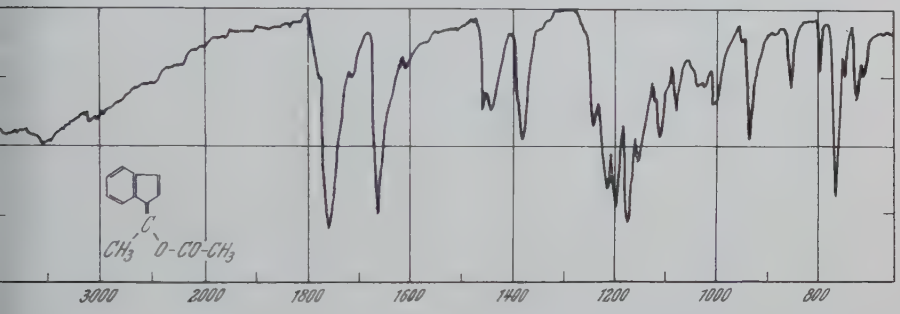


Abb. 1

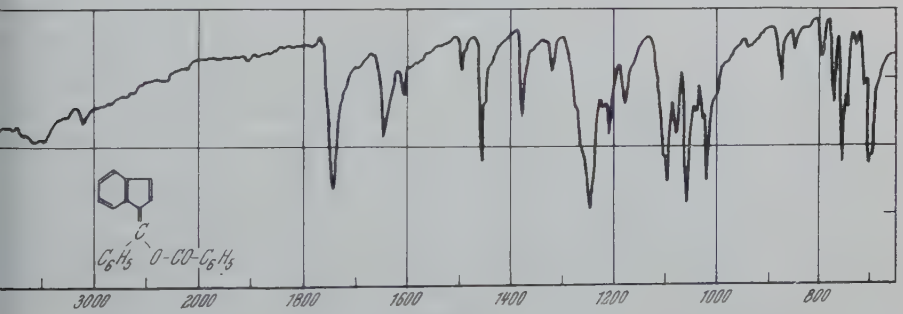


Abb. 2

säure erhalten. Im Falle der Verseifung von II a gelang die Isolierung eines x-Acetylindens vom Schmp. 138—140° ($x = 1$ oder 3, da 2-Acetylinden[9] bei 122° schmilzt).

Hinsichtlich der hier beschriebenen, zu Benzofulvenolestern führenden Acylierung von Inden-Na ist es von Interesse, daß *Koelsch* sowie *Goebel* und *Marvel*[10] bei der Acylierung von 1,3-Diphenyl-inden-Na zu 1-Acyl-1,3-diphenyl-indenen gelangten. Die in diesem Fall erfolgende Bildung des Monoacylsubstitutionsproduktes wird dadurch ermöglicht, daß das Vorhandensein des Substituenten in 1-Stellung eine Enolisierung des Monoacylindens verhindert.

[9] *H. Rupe* und *H. Müller*, Helv. Chim. Acta **4**, 841 (1921).

[10] *C. F. Koelsch*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1605 (1934); *M. T. Goebel* und *C. S. Marvel*, ebenda **55**, 3712 (1933).

Durch die Entstehung der Benzofulvenolester II a—II c bei der Acylierung von Inden-Na und besonders durch die Übereinstimmung, die die IR-Spektren von I und II a zeigen, wird die früher[4] getroffene Annahme über die Konstitution von I weiter gestützt. Das IR-Spektrum von I besitzt entsprechend der Enolester-Struktur eine starke Bande bei 1773 cm^{-1} und weist große Ähnlichkeit mit dem IR-Spektrum des 2-Acetoxy-penten-(2)-ons-(4)[11] auf, was die Struktur von I ebenfalls bestätigt.

Im Zusammenhang mit den geschilderten Untersuchungen wurde auch die Reaktion von Cyclopentadien-Na mit Benzoylchlorid in THF durchgeführt. Auf diese Weise gelang die Darstellung von 1-Benzol-6-hydroxy-6-phenyl-fulven (IV) aus Cyclopentadien-Na.

Experimenteller Teil

8-Methyl-8-acetoxy-benzofulven (II a)

80 g (0,69 Mol) Inden (Sdp. 182°) werden mit 6 g (0,26 Grammatom) in kleine Stücke zerschnittenem Na im N_2-Strom 15—20 Stdn. lang zunächst auf 150—170° und dann bei Nachlassen der Wasserstoffentwicklung auf 180—200° erhitzt. Nach Abkühlung wird das überschüssige Inden abdekantiert, der Rückstand mit 150 ml absol. THF geschüttelt und unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Zu der dabei gebildeten grünschwarzen Lösung, in der ein Teil des Rückstandes nur suspendiert ist, werden unter Rühren und Eiskühlung im N_2-Strom tropfenweise 19,7 g (0,25 Mol) Acetylchlorid hinzugefügt. Am nächsten Tag wird die dunkelrote, breiige Reaktionsmischung mit 100 ml Wasser und 100 ml Äther versetzt. Die äther. Schicht wird abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren von Äther und THF wird der Rückstand im Vak. destilliert. Als Hauptfraktion geht bei 2—3 mm zwischen 115° und 135° oder bei 18 mm zwischen 175° und 185° ein gelbes Öl über, das nach einiger Zeit in gelblichen Nadeln kristallisiert: 9 g (36% d. Th.). II a schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol, Äthanol, Ligroin oder Petroläther bei 67—68°.

$C_{13}H_{12}O_2$ (200,23). Ber. C 77,98, H 6,04. Gef. C 77,3, H 6,1.

x-Acetyl-inden ($x = 1$ oder 3)

Eine Lösung von 2 g (10 Millimol) II a in 10 ml Äthanol wird mit einer Lösung von 1 g (25 Millimol) NaOH in 80proz. Äthanol versetzt und 30 Min. gekocht. Die dunkelgrüne Verseifungslösung wird nach Verdünnen mit Wasser und Einleiten von CO_2 mit Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen mit stark verd. HCl und Wasser bis zur neutralen Reaktion und Entfernung des Äthers bleibt ein rotes Öl zurück, aus dem sich nach Behandlung mit wenig Äther und mehrstdg. Stehen *x*-Acetyl-inden abscheidet: 250 mg (16%) farbloser Kristalle vom Schmp. 138—140° (aus Äthanol-Wasser).

$C_{11}H_{10}O$ (158,19). Ber. C 83,51, H 6,37. Gef. C 83,3, H 6,6.

[11] *R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff* und *R. R. Brattain*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1068 (1949).

Acetyl-inden-semicarbazon (III a)

Eine Lösung von 0,5 g (2,5 Millimol) II a in 5 ml Äthanol wird mit Wasser bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung versetzt und diese durch Zusatz von wenig Äthanol gerade wieder beseitigt. Dann werden 0,45 g (4 Millimol) Semicarbazidhydrochlorid und 0,8 g (6 Millimol) Natriumacetat-Trihydrat zugegeben und durch viertel- bis halbstdg. Schütteln gelöst. Die Lösung wird mehrere Stdn. gekocht und danach über Nacht stehengelassen. Das entstandene Semicarbazon scheidet sich aus der Lösung in Form von glänzenden Blättchen aus: 350 mg (65%), die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol und Dioxan bei 218—221° unter Zers. schmelzen.

$C_{12}H_{13}N_3O$ (215,25). Ber. C 66,95, H 6,09, N 19,52.
Gef. C 67,0, H 6,5, N 19,6.

Acetyl-inden-2,4-dinitro-phenylhydrazon (III c)

0,5 g (2,5 Millimol) II a werden in 5 ml Äthanol gelöst und 0,6 g (3 Millimol) 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, gelöst in 7 ml 85proz. H_3PO_4 und 5 ml Äthanol, hinzugefügt. Die rote Lösung trübt sich nach kurzer Zeit, und das gebildete 2,4-Dinitro-phenylhydrazon scheidet sich als gelbroter Niederschlag ab: 750 mg (89%), schmelzend bei 215—218° unter Zers. (aus Dioxan).

$C_{17}H_{14}N_4O_4$ (338,31). Ber. C 60,35, H 4,17, N 16,56.
Gef. C 60,0, H 4,2, N 16,3.

8-Äthyl-8-propionyloxy-benzofulven (II b)

Aus 6 g (0,26 Grammatom) Na und 80 g Inden hergestelltes Inden-Na wird in 150 ml absol. THF unter Rühren und Eiskühlung im N_2-Strom tropfenweise mit 23,1 g (0,25 Mol) Propionylchlorid versetzt. Am folgenden Tag werden zu der dunkelrotbraunen, zähflüssigen Reaktionsmischung 150 ml Wasser und 150 ml Äther gegeben. Die äther. Schicht wird abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und THF wird der Rückstand im Vak. destilliert. Das als Hauptfraktion bei 2—3 mm zwischen 135 und 145° übergehende II b stellt ein gelbliches Öl dar. Ausb.: 9 g (31,5%). Sdp.$_1$ 125—135°; n_D^{21} 1,5867.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228,28). Ber. C 78,92, H 7,06. Gef. C 78,7, H 6,8.

Propionyl-inden-semicarbazon (III b)

Eine Lösung von 2 g (8,8 Millimol) II b in 15 ml Äthanol wird mit 3 ml Wasser versetzt und die aufgetretene Trübung durch Zusatz von wenig Äthanol wieder beseitigt. Nach Zugabe von 2 g (18 Millimol) Semicarbazidhydrochlorid und 3,5 g (25,7 Millimol) Natriumacetat-Trihydrat wird die Lösung bis zur Auflösung des Semicarbazidhydrochlorides geschüttelt und 8 Stdn. gekocht. Aus der Reaktionslösung scheiden sich Kristalle [0,9 g (45%)] aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol und Xylol bei 191 bis 192° unter Zers. schmelzen.

$C_{13}H_{15}N_3O$ (229,27). Ber. N 18,33. Gef. N 17,7.

8-Phenyl-8-benzoyloxy-benzofulven (II c)

Aus 6 g (0,26 Grammatom) Na und 80 g Inden hergestelltes Inden-Na wird in 150 ml absol. THF unter Rühren und Eiskühlung im N_2-Strom tropfenweise mit 35 g (0,25 Mol) Benzoylchlorid versetzt. Am folgenden

Tag werden zu der dunkelrotbraunen, breiigen Reaktionsmischung 100 ml Wasser und 100 ml Äther hinzugefügt. Die äther. Schicht wird abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Das nach Entfernen der Lösungsmittel zurückbleibende, dunkelrote Öl wird mit 200 ml Äthanol versetzt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Lösung wird nach dem Abkühlen von dem bei der Zugabe des Äthanols ausgeschiedenen Öl getrennt. Äthanol und Inden werden (letzteres im Vak.) entfernt. Aus dem zurückbleibenden Öl scheiden sich nach einiger Zeit 8 g gelbroter Kristalle ab: II c, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol oder Essigester orangegelb glitzern und bei 131—133° schmelzen.

$C_{23}H_{16}O_2$ (324,36). Ber. C 85,16, H 4,97. Gef. C 85,3, H 5,5.

1-Benzoyl-6-hydroxy-6-phenyl-fulven (IV)

Zu einer aus 11,5 g (0,5 Grammatom) Na und 40 g (0,6 Mol) Cyclopentadien hergestellten Lösung von Cyclopentadien-Na in 200 ml absol. THF wird unter starkem Rühren und Kühlung auf anfänglich — 18° eine Lösung von 70,3 g (0,5 Mol) Benzoylchlorid in 100 ml absol. THF tropfenweise hinzugefügt. Am nächsten Tag wird die dickflüssige, rote Reaktionsmischung mit 300 ml Wasser versetzt, die dunkelrote Schicht nach Neutralisation abgetrennt und nach Zusatz von Äther mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung der Lösungsmittel und einer geringen Menge Dicyclopentadien (im Vak.) hinterbleibt ein viskoses Öl, aus dem durch Auflösen in 50 ml Äther, Ausschütteln dieser äther. Lösung mit verd. wäßriger KOH und Ansäuern mit verd. HCl 15 g (22%) IV erhalten werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmelzen die in pulverisiertem Zustand gelbbraunen Kristalle bei 101—102° (Lit.[3]: Schmp. 102—103°).

$C_{19}H_{14}O_2$ (274,32). Ber. C 83,19, H 5,14. Gef. C 83,3, H 6,5.

Wenn in umgekehrter Reihenfolge die Lösung von Cyclopentadien-Na in die Lösung des Benzoylchlorids getropft wird, beträgt die Ausbeute an IV nur ca. 3%.

Mono- und Diacylierung des 1,3-Diamino-propans mit stereoisomeren Säurechloriden[1]

Von

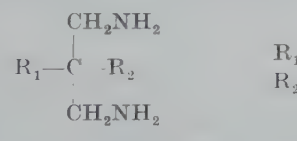
Randolph Riemschneider und **Albert Rook**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem,
Lehrstuhl für Biochemie[2]

(Eingegangen am 26. Juli 1961)

Die Acylierungen von 1,3-Diamino-propan (I) mit cis- und trans-α-Phenylzimtsäurechlorid (cis-II, trans-II) verlaufen ohne Umlagerungen der geometrischen Isomeren.

1.3-Diamino-propan (I) diente uns im Rahmen unserer Untersuchungen als Modellsubstanz für die Umsetzungen der stereoisomeren α-Phenylzimtsäurechloride (II) mit disubstituierten Diaminen des Typs:



R_1: z. B. C_6H_5, CH_3
R_2: z. B. H, C_3H_7

Ein genaues Studium des Verhaltens von I gegenüber II in Gegenwart von Basen hielten wir trotz der vorliegenden Ergebnisse mit Äthylendiamin[3] für zweckmäßig, da I einer Verbindung des vorher erwähnten Typs näher steht als Äthylendiamin, und da frühere Untersuchungen zur Darstellung von Estern der α-Phenylzimtsäuren[3] ergeben hatten, daß *cis*-II sowohl bei Anwesenheit von Pyridin als auch in Lösung ab etwa 60° nicht konfigurationsstabil war.

Während bei der Darstellung der biacylierten Diamine in Gegenwart von Triäthylamin mit einem geringen Überschuß der Säurechloride gute

---

[1] 6. Mitt. der Reihe „Zur Frage der cis-trans-Asymmetrie organischer Verbindungen"; 5. Mitt., Naturwiss. **48**, 500 (1961).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] 4. Mitt., Mh. Chem. **90**, 518 (1959).

Ausbeuten erzielt wurden, waren zur Herstellung der monoacylierten Trimethylendiamine sehr hohe Überschüsse an I notwendig.

Das Umsetzungsschema zeigt den Gang der Synthesen und die Schmelzpunkte der isolierten Verbindungen.

Jeweils identische Präparate von *trans,trans*-III oder *cis,cis*-III oder *cis,trans*-III waren auf zwei verschiedenen Wegen erhältlich. Diese Ergebnisse zeigen, daß unter den gegebenen Bedingungen die Konfiguration von *cis*- und *trans*-II erhalten bleibt.

Die Untersuchungen an *cis,trans*-substituierten Aminen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil

Trans-α-Phenylzimtsäure, Schmp. 176°[4], *cis*-α-Phenylzimtsäure, Schmp. 141°, und *trans*-α-Phenylzimtsäurechlorid (*trans*-II), Schmp. 47—48°, wurden nach [3] dargestellt.

cis-α-Phenylzimtsäurechlorid (*cis*-II)

6 g *cis*-α-Phenylzimtsäure werden in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 20 ml $SOCl_2$ (über Leinöl und Chinolin destilliert) versetzt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Danach wird im Vak. bis zu 20° eingedampft und das bald erstarrende Öl aus Petroläther (Sdp. 30—50°) umkristallisiert. 5,2—5,4 g (80—83% d. Th.) vom Schmp. 66—67° (Lit.[3]: Schmp. 61°).

Eine Probe des Säurechlorids gibt in Benzol mit Anilin *cis-α-Phenylzimtsäureanilid* vom Schmp. 178°.

Bedingt durch den unterschiedlichen Reinheitsgrad des zur Verfügung stehenden Thionylchlorids, waren die Ausbeuten bei der Darstellung von *cis*-II nach dem bekannten Verfahren[3] sehr wechselhaft. Wir haben daher das Thionylchlorid nach der Destillation über Leinöl einer nochmaligen Destillation unter Zusatz von etwa 10% Chinolin unterworfen. Das in dieser Art gereinigte Thionylchlorid gestattete es dann auch, die Herstellung von *cis*-II zeitlich wesentlich abzukürzen und dieses für jeden Ansatz frisch herzustellen. Die Ausbeuten waren gleichbleibend gut.

3-(*trans*-α-Phenylcinnamoylamino)-propylamin (*trans*-III)

5,3 g (0,022 Mol) *trans*-II in 100 ml CH_2Cl_2 werden im Verlauf von 8 Stdn. unter Rühren zu 30 g (0,405 Mol) I in 20 ml CH_2Cl_2 getropft und 14 Stdn. stehen gelassen. Danach wird im Vak. bis zu 20° das Lösungsmittel und dann bis zu 100° das überschüssige Diamin abgezogen. Der Rückstand wird unter Kühlung tropfenweise mit 5 ml konz. HCl versetzt, dann mit heißem Wasser das *trans*-III-Hydrochlorid gelöst und vom *trans,trans*-Diamid abgesaugt. Aus dem Filtrat wird *trans*-III durch vorsichtigen Zusatz von konz. KOH gefällt, abgesaugt und zweimal aus Wasser umkristallisiert. 4,4 g (72% d. Th.) vom Schmp. 128—129°.

$C_{18}H_{20}N_2O$ (280,4). Ber.: N 9,99. Gef.: N 10,0.

Das abgesaugte *Diamid* wird zweimal aus Methanol umkristallisiert; 1,0 g, Schmp. 184°.

---

[4] Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät nach *Kofler* bestimmt. Temperaturangaben in °C.

3-(*cis*-α-Phenylcinnamoylamino)-propylamin (*cis*-III)

Es wird mit 5,3 g (0,022 Mol) *cis*-II wie bei der entsprechenden *trans*-Verbindung verfahren. Das getrocknete *cis*-III wird aber zweimal aus Ligroin umkristallisiert. 4,7 g (77% d. Th.) vom Schmp. 119—120°.

$C_{18}H_{20}N_2O$ (280,4). Ber. N 9,99. Gef.: N 9,95.

Das abgesaugte *Diamid* wird zweimal aus Methanol umkristallisiert; 0,5 g, Schmp. 203°.

1,3-Bis-(*trans*-α-phenylcinnamoylamino)-propan (*trans,trans*-III)

a) Darstellung aus I: 5,3 g (0,022 Mol) *trans*-II werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und tropfenweise innerhalb 1 Std. unter Rühren mit 0,75 g (0,010 Mol) I in 10 ml CH_2Cl_2 und 5 ml Triäthylamin versetzt. Nach 1stdg. Stehen bei Raumtemp. wird mit Ligroin gefällt, abgesaugt und mit Ligroin gewaschen. Nach dem Trocknen wird mit heißem Wasser gewaschen, wieder getrocknet und zweimal aus Methanol umkristallisiert. 3,6 g (73,5% d. Th.), Schmp. 184 bis 185°.

$C_{33}H_{30}N_2O_2$ (486,6). Ber. C 81,45, H 6,21. Gef. C 81,4, H 5,99.

b) Darstellung aus trans-III: 0,5 g (0,0018 Mol) *trans*-III werden in 5 ml CH_2Cl_2 und 1 ml Triäthylamin gelöst und mit 1 g (0,0041 Mol) *trans*-II in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 3 Stdn. wird wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. 0,79 g (91% d. Th.) vom Schmp. 184—185°.

1,3-Bis-(*cis*-α-phenylcinnamoylamino)-propan (*cis,cis*-III)

a) Darstellung aus I: 5,2 g (0,021 Mol) *cis*-II in 20 ml CH_2Cl_2 werden wie oben beschrieben umgesetzt und verarbeitet. 3,4 g (69,5% d. Th.) vom Schmp. 203—204°.

$C_{33}H_{30}N_2O_2$ (486,6). Ber. N 5,76. Gef. N 5,80.

b) Darstellung aus cis-III: 0,5 g (0,0018 Mol) *cis*-III werden mit 1 g (0,0041 Mol) *cis*-II umgesetzt und *cis,cis*-III analog den anderen Verfahren isoliert. 0,75 g (86% d. Th.) vom Schmp. 203°.

1,3-(*cis,trans*-α-Phenylcinnamoylamino)-propan (*cis,trans*-III)

a) Darstellung aus trans-III: 0,5 g (0,0018 Mol) *trans*-III werden wie oben beschrieben mit 1 g (0,0041 Mol) *cis*-II umgesetzt und nach 5 Stdn. entsprechend aufgearbeitet. 0,71 g (81% d. Th.) vom Schmp. 166—167°.

b) Darstellung aus cis-III: 2,0 g (0,0071 Mol) *cis*-III werden wie bei den vorherigen Synthesen mit 4,0 g (0,0162 Mol) *trans*-II umgesetzt und weiter verarbeitet. 2,9 g (83% d. Th.) vom Schmp. 166—167°.

$C_{33}H_{30}N_2O_2$ (486,6). Ber. N 5,76. Gef. N 5,81.

Beitrag zum Studium der Hydrazidnitrile und der Amidoxim-hydrazide der Malonsäure sowie einiger ihrer Derivate

Von

J. Mollin, J. Ševčík, J. Rubín und E. Ružička

Aus dem Institut für organische, analytische und physikalische Chemie der Palacký-Universität in Olmütz (Olomouc)

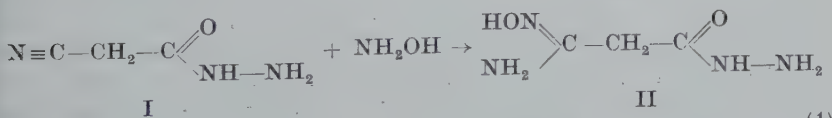
Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Juli 1961)

Es wurde die Herstellung des Amidoxim-hydrazids der Malonsäure und einige seiner Derivate beschrieben. Weiters wurde die spektrophotometrische Untersuchung dieser Stoffe im IR-Gebiet durchgeführt. Die Dissoziationskonstanten dieser Stoffe wurden in saurem Gebiet potentiometrisch untersucht. Endlich wird die Möglichkeit der polarographischen Bestimmung der untersuchten Stoffe beschrieben.

Einige Cyanacetylhydrazone III, die man auch als Nitril-hydrazone der Malonsäure auffassen kann, sind bereits früher von *Rothenburg*[1] dargestellt worden. In letzter Zeit wurde man auf die tuberculostatische Wirksamkeit solcher Verbindungen aufmerksam[2]. Die erfolgreiche Anwendung einiger derartiger Derivate machte ihr Studium nach verschiedener Richtung wünschenswert, z. B. auch das ihrer polarographischen Bestimmbarkeit.

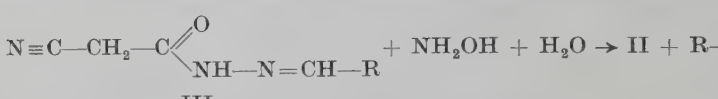
Setzt man das Cyanessigsäure-hydrazid I in neutralem Medium — in absol. Alkohol — mit Hydroxylamin um, so erhält man (Gl. 1) das Malonsäurehydrazid-amidoxim (II):



I II (1)

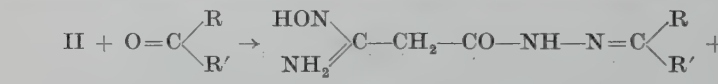
[1] *R. v. Rothenburg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 685 (1894).
[2] *J. Klosa*, Arch. Pharmaz. **288**, 452 (1955); **289**, 196 (1956).

Die analoge Umsetzung wurde auch an Cyanacetyl-hydrazonen (III) studiert, wobei ein etwas anderer Reaktionsverlauf (Gl. 2) festgestellt wurde, nach welchem bei der Oximierung Malonsäure-amidoxim-hydrazid (II) unter gleichzeitiger Abspaltung von Aldehyd bzw. Keton ent-



$$N{\equiv}C{-}CH_2{-}C(=O){-}NH{-}N{=}CH{-}R \quad (III) \quad + NH_2OH + H_2O \rightarrow II + R{-}CHO \qquad (2)$$

steht. Aus diesem Grunde wurden N-Alkyliden-amidoximhydrazide der Malonsäure durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen in wässerigem oder alkoholischem Medium hergestellt nach der Gleichung:



$$II + O{=}C(R)(R') \rightarrow HON(NH_2){=}C{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}N{=}C(R)(R') \quad (IV) \quad + H_2O \qquad (3)$$

wobei R = —H, R′ = —H, —C_6H_5, —C_6H_4OH, —CH=CH—C_6H_5, —CH=CH—C_6H_4—$N(CH_3)_2$

—CH_3, —CH_3

Alle Amidoximhydrazone sind kristallinische Stoffe, welche sich oberhalb 100° C zersetzen, in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, praktisch unlöslich in Äther sind. Die hergestellten Stoffe zeigen die charakteristische Reaktion der Amidoximgruppe, wie sie in der Literatur beschrieben ist[3].

Die Strukturfrage wurde mittels IR-Spektroskopie studiert. Als Lösungsmittel wurde auf Grund der Löslichkeit Dioxan gewählt. Als Modellverbindung, auf welche die Interpretation der gefundenen Absorptionsbänder bezogen werden kann, wurde Cyanacetylhydrazid genommen (Abb. 1, Tab. 1). Im Gebiet von 1540 cm^{-1} wurde ein schwaches Absorptionsband beobachtet, welches auf Isotopenaustausch empfindlich ist[4] und welches einer Kupplung von Deformationsvibrationen δ_{N-H} mit antisymmetrischen Valenzvibrationen $\nu_{as}\left(C(=O)-N\right)$ zugeschrieben wird. Ein starkes Absorptionsband bei 1650 cm^{-1} stellt ein Charakteristikum für Amide dar. Es ist laufend durch Valenzschwingungen $\nu_{C=O}$ interpretiert. Das Absorptionsband bei 1700 cm^{-1}, welches alle beobachteten Stoffe aufweisen und welches sich bei Substitution von 1700 bis 1780 cm^{-1} fortbewegt, konnte ohne Isotopenaustausch nicht interpretiert werden. Absorptionsbänder bei 3100 und 3330 cm^{-1} zeugen von

[3] *V. Stužka, J. Kvapil* und *M. Kuraš*, Z. anal. Chem. **179**, 401 (1961).
[4] *D. Prevoršek*, C. r. acad. sci. Paris **245**, 2041 (1957).

einer bedeutenden Assoziation der Moleküle. Bei 3280 cm^{-1} besitzt der Stoff ein Absorptionsband, welches auf Temperaturveränderungen und Isotopenaustausch empfindlich ist[5]. Gewöhnlich wird die Amidassoziation der Trans-Form zugeschrieben. Valenzvibrationen der Amidgruppe wurden bei 3560 cm^{-1} für ν_{N-H} festgestellt, was voll mit der Literatur übereinstimmt. Bei keinem einzigen Nitril wurde bei 2240 cm^{-1} ein Absorptionsband beobachtet, wo die Gruppe C≡N absorbiert. Diese Tatsache stellt kein Hindernis dar, da diese Gruppe eine undeutliche Absorption in jenem Falle aufweist, wenn das Molekül ein Sauerstoffatom enthält[6], was bei allen untersuchten Stoffen der Fall ist. Die IR-Absorptionsbänder von Cyanessigsäurehydrazid I zeigt Abb. 1.

Für das Amidoximhydrazid II der Malonsäure wurden bei 1650 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$), weiter bei 1740 und 3560 cm^{-1} (ν_{N-H}) Absorptionsbänder gefunden. Die bei den übrigen Verbindungen festgestellten Absorp-

Tabelle 1. Frequenzen der Absorptionsbanden in cm^{-1}

Verbindung	Amid II-bande	$\nu_{C=O}$			$C=O\cdots H-N$	ν_{N-H}	
Cyanacetylhydrazid	1000	1540	**1650**	**1700**	2050	**3330**	**3500**	**3670**
Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid	990	(1540)	**1650**	**1700**	2050	3280	**3500**	**3650**
Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid	990	(1550)	**1630**	**1700** (1780)		3230		**3610**
Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid	1000	(1550)	**1650**	(1700) (1750)	2050		**3500**	**3680**
			$\nu_{C=N}$				ν_{N-H}	
Amidoximhydrazid der Malonsäure			1650	(1740)	(2060)		**3560**	**3620**
Amidoxim-N-isopropylidenhydrazid der Malonsäure			**1650**	(1730)	(2100)		**3540**	**3610**
Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure			**1650**	1740			**3550**	**3610**
Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malonsäure			**1650**	1730	2060		**3550**	**3630**
Amidoxim-N-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure			**1650**		2050		**3550**	**3630**
Amidoxim-N-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure			**1650**		(2060)		**3510**	**3620**

[5] *S. E. Darmon* und *G. B. B. M. Sutherland*, Nature [London] **164**, 440 (1949).

tionsbänder gibt Tabelle 1 an. Insgesamt sind die Absorptionsbänder der Amidoxime einfacher als die der zugehörigen Nitrile. Theoretisch ist interessant, daß die Absorptionsspektren der Amidoxime keine stärkere Absorption im Gebiet 960 cm^{-1} aufweisen, wo die Absorption der N—OH-Gruppe liegt[6]. Diese Gruppe wurde aber durch ihre charakteristischen analytischen Reaktionen eindeutig nachgewiesen.

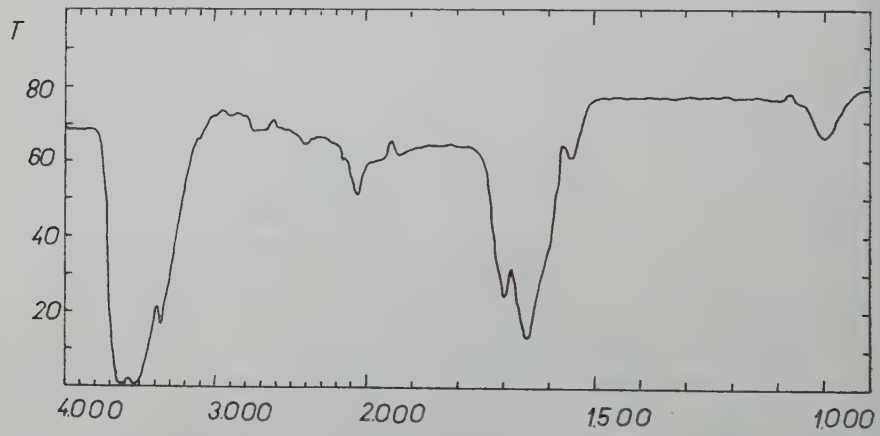


Abb. 1

Alle in dieser Arbeit angeführten Stoffe sind reich an Stickstoff. Dies ergab die Möglichkeit einer Protonaddition in saurem Medium. Weil die Herstellung der gegen Luftfeuchtigkeit empfindlichen Chlorhydrate nicht erfolgreich war, wurde die Protonaddition so festgestellt, daß eine 0,1 normale Lösung des untersuchten Stoffes in absolutem Alkohol mit dem gleichen Volumen 0,1 n HCl vermischt und potentiometrisch mit NaOH titriert wurde. Durch diese Methode wurden für die Amidoxime laut Gleichung (4) die Dissoziationskonstanten gefunden (Tab. 2).

(4) $$B + H^+ \rightleftarrows BH^+$$

Die Titrationskurven der Nitrile III hatten die Form von Titrationskurven starker Elektrolyte. Wir schließen daraus, daß in diesem Medium die Nitrile Proton nicht addieren.

Wegen der Möglichkeit der praktischen Anwendung dieser Stoffe wurde auch ihr polarographisches Verhalten unter Berücksichtigung ihrer polarographischen Bestimmung untersucht.

Cyanacetylhydrazid I ist in Puffer-Lösungen von pH 3 bis pH 8 polarographisch reduzierbar. Es gibt in diesem Gebiet eine Diffusionswelle,

[6] *L. J. Bellamy*, The Infra-red Spectra of Complex Molecules; Methuen, London 1954.

[7] *J. Barrans, R. Mathis-Noël* und *F. Mathis*, C. r. acad. sci. Paris **245**, 419 (1957). *D. Prevoršek*, C. r. acad. sci. Paris **247**, 1333 (1958).

Tabelle 2

Verbindung	$\frac{d E_{1/2}}{d pH}$	$E_{1/2}$ bei pH = 5 in mV	K'	i_d in A
Amidoxim-N-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure	— 77	— 953	$2{,}63 \cdot 10^{-5}$	$1{,}77 \cdot 10^{-6}$
Amidoxim-N-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure	— 50	869	$5{,}01 \cdot 10^{-5}$	$1{,}78 \cdot 10^{-6}$
Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malonsäure	— 85	— 959	$1{,}23 \cdot 10^{-4}$	$0{,}64 \cdot 10^{-6}$
Amidoxim-N-isopropylidenhydrazid der Malonsäure	— 64	— 1108	$0{,}933 \cdot 10^{-4}$	$0{,}73 \cdot 10^{-6}$
Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure	— 86	— 933	$0{,}76 \cdot 10^{-4}$	$0{,}44 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3

Verbindung	$\frac{d E_{1/2}}{d pH}$	$E_{1/2}$ bei pH = 5 in mV	K'	i_d in A
Cyanacetylhydrazid	— 49 — 111 *	— 1102 — 1284 *	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$3{,}82 \cdot 10^{-7}$
Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid	— 46	— 1110	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	$6{,}02 \cdot 10^{-7}$
Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid	— 78 — 98 **	— 1032 — 1480 **	$3{,}55 \cdot 10^{-8}$	$2{,}17 \cdot 10^{-6}$
Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid	— 88	— 972	$7{,}24 \cdot 10^{-9}$	$2{,}14 \cdot 10^{-6}$

* Werte bei pH = 7. ** Werte bei pH = 9.

welche in alkalischem Medium absinkt und undeutlich wird. Das Absinken der Welle kann zur Feststellung von scheinbaren polarographischen Konstanten benützt werden, deren Werte in Tab. 3 angeführt sind. Die Welle ist in schwach saurem Medium gut entwickelt, und kann man sie hier zur quantitativen Bestimmung des Stoffes benützen. Eine ähnliche polarographische Reduktion weist auch N-Isopropyliden-cyanacetylhydrazid auf. Seine Welle sinkt ebenfalls auf der alkalischen Seite gemäß dem Verlauf der Dissoziationskurve eines schwachen Elektrolytes ab und führt daher ebenfalls zu einer scheinbaren polarographischen Konstante. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß potentiometrisch in saurem Medium keine Protonaddition gefunden wurde, muß dieser Welle Rekombinationscharakter zugeschrieben werden.

Cyanacetylbenzylidenhydrazid und Cyanacetyl-o-hydroxybenzylidenhydrazid III sind im ganzen pH-Gebiet polarographisch reduzierbar. Beide Stoffe zeigen im sauren Gebiet zwei getrennte Wellen, welche im schwach sauren Gebiet in eine einzige verschmelzen, deren Höhe bei steigendem pH ebenfalls nach der Dissoziationskurve eines schwachen Elektrolytes absinkt. In diesem Gebiet beginnt eine andere Welle zu erscheinen. Wegen des linearen Zusammenhanges der Höhe beider Wellen mit der Höhe des Reservoirs und mit der Konzentration des Depolarisators und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß beide Wellen praktisch unabhängig von der Konzentration des Puffers sind, nehmen wir an, daß beide Wellen im sauren Gebiet einen Rekombinationscharakter aufweisen. Die Höhe der zweiten Welle im alkalischen Gebiet ist unabhängig von den pH-Werten und gleich der Höhe der ersten Welle im sauren Gebiet. Daraus, daß potentiometrisch in diesem Falle eine Protonaddition nicht einmal im sauren Medium festgestellt wurde, schließen wir, daß die Welle im sauren Gebiet durch Rekombinationseffekte in der Nähe des Tropfens bedingt ist, während sie in alkalischem Gebiet einen reinen Diffusionscharakter aufweist. Die polarographische Reduktion von Cyanacetyl-o-hydroxybenzylidenhydrazid ist analog der Reduktion des Cyanacetylbenzylidenhydrazides.

Aus der *Heyrovský-Ilkovič*-Gleichung wurde die Zahl der beteiligten Elektronen zu 0,56 berechnet. Durch Vergleich mit der nachweislich[8] zweielektronischen Welle des Benzoins wurde 1,05 als Anzahl der Elektronen der ersten Welle in saurem Medium und der Wellen im alkalischen Medium des Cyanacetyl-o-hydroxybenzylidenhydrazids gefunden. Niedrigere Wellen bei der Reduktion von Nitrilen und Hydrazonen, als den theoretischen Voraussetzungen entsprechen würde, wurden übrigens in der Literatur bereits früher beschrieben[9]. Unter Berücksichtigung der

[8] *R. Pasternak*, Helv. Chim. Acta **31**, 753 (1948).

[9] *M. I. Bobrowa* und *A. N. Matweewa*, J. obschtsch. Chim. **27**, 1137 (1957). *J. M. Lupton* und *C. C. Lynch*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 697 (1944).

Tatsache, daß Hydrazide nur im sauren und neutralen Gebiet reduzierbar sind, ist es wahrscheinlich, daß die erste Welle im sauren Gebiet und die Welle im alkalischen Gebiet zur Nitrilreduktion gehören. Dies bestätigen auch die Werte der Halbwellenpotentiale, welche in Tabelle 3 zusammengefaßt sind.

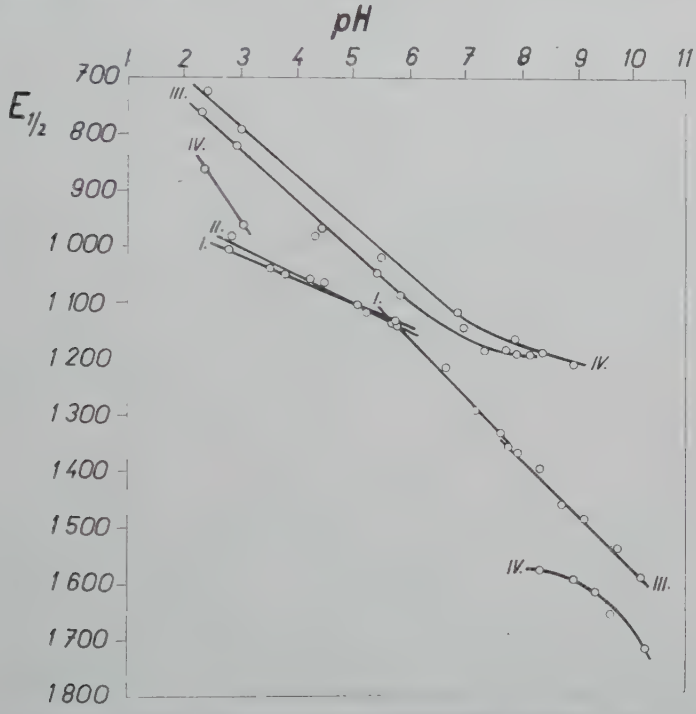


Abb. 2. Abhängigkeit des $E_{1/2}$ vom pH für die polarographische Reduktion von: I. Cyanacetylhydrazid, II. Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid, III. Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid, IV. Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid

Wegen der linearen Abhängigkeit von der Konzentration des Depolarisators sind für analytische Zwecke sowohl Wellen in saurem als auch in alkalischem Gebiet günstig. Graphisch ist die Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale vom pH in Abb. 2 dargestellt. Die Ergebnisse der experimentellen Angaben sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Etwas abweichend ist die polarographische Reduktion der Amidoximhydrazide der Malonsäure. Das Stammamidoxim ist im ganzen pH-Bereich unreduzierbar. Dieses Faktum stimmt mit der früher festgestellten Tatsache dahin überein, daß das Bisamidoxim und das Amidamidoxim der Malonsäure polarographisch nicht reduzierbar ist[10].

[10] *J. Mollin* und *F. Kašpárek*, Coll. czech. chem. Commun. **26**, 2438 (1961).

Das Amidoxim-isopropylidenhydrazid IV der Malonsäure, das Amidoxim-benzylidenhydrazid der Malonsäure und das Amidoxim-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malonsäure ergeben im sauren Gebiet (pH 1 — 3) undeutliche Wellen. Ihre Reduktion ist im mäßig sauren Gebiet besser zu beobachten, wo man aus den potentiometrisch gefundenen Dissoziationskonstanten auf Rekombinationseffekte schließen kann. Die Stoffe liefern

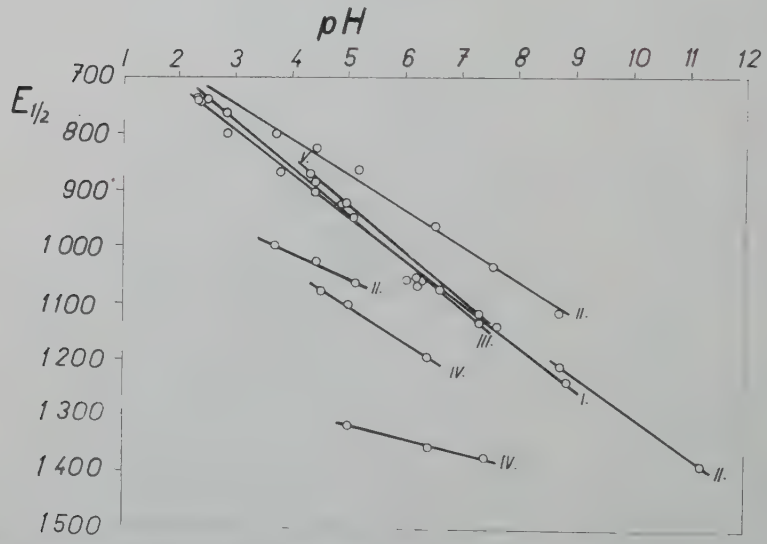


Abb. 3. Abhängigkeit des $E_{1/2}$ vom pH für die polarographische Reduktion von: I. Amidoxim-N-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure, II. Amidoxim-N-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure, III. Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malonsäure, IV. Amidoxim-N-isopropylidenhydrazid der Malonsäure, V. Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure

in diesem Gebiet 2 Wellen, von welchen die erste linear abhängig von der Konzentration des Depolarisators ist, mit absinkender Konzentration der Pufferlösung absinkt und von der Reservoirhöhe linear abhängig ist. Diese Welle sinkt mit sinkendem pH in Form einer Dissoziationskurve eines schwachen Elektrolytes ab. Die scheinbare polarographische Dissoziationskonstante hat für das Amidoxim-isopropylidenhydrazid der Malonsäure einen Wert von $K' = 4{,}07 \cdot 10^{-7}$. Aus dem angegebenen Wellencharakter und der potentiometrisch festgestellten Dissoziationskonstante wurde geschlossen, daß die Welle einen ausgesprochenen Rekombinationscharakter aufweist. An diese Welle schließt eine weitere Welle an, deren Form beträchtlich von der Konzentration des Depolarisators abhängig ist, während die Höhe nicht direkt proportional der Konzentration des Depolarisators ist. Die Welle ist von der Höhe des Reservoirs unabhängig. Es muß ihr ein katalytischer Charakter zu-

geschrieben werden. Mit Rücksicht darauf, daß die Wellenhöhe von der Zeit unabhängig ist, kann diese Welle nach Herstellung der Eichkurve ebenfalls zur quantitativen Bestimmung verwendet werden, so wie die vorhergehenden Rekombinationswellen, welche jedoch linear zur Konzentration des Depolarisators wächst.

Das Amidoxim-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure und das Amidoxim-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure geben in den angewandten Pufferlösungen Wellen, welche durch Maxima überdeckt sind. Diese Maxima können mit Gelatine unterdrückt werden. In Abb. 3 und Tabelle 2 sind die Werte der Halbwellenpotentiale ohne Benützung von Gelatine angeführt. Für den Fall der Unterdrückung der Maxima durch einen oberflächenaktiven Stoff erscheint eine diffuse Welle, deren Halbwellenpotentiale um cca 60 mV in saurem und um 100 mV in alkalischem Medium negativer ist. Diffuse Wellen beider Stoffe eignen sich ebenfalls, auf Grund der linearen Abhängigkeit diffuser Ströme von der Konzentration, für Zwecke der quantitativen Analyse. Die Ergebnisse der Experimentaldaten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und in Abb. 3 veranschaulicht.

Experimenteller Teil

Cyanacetylhydrazid, Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid, Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid und Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid wurden nach *Rothenburg*[1] hergestellt. Die Reinheit der Präparate wurde durch Feststellung des Schmelzpunktes und Stickstoffgehalts kontrolliert.

Amidoximhydrazid der Malonsäure

Eine Lösung von freiem Hydroxylamin in absol. Äthanol wurde durch Neutralisierung der Lösung von 10,5 g $NH_2OH \cdot HCl$ mit einer Lösung von 3,5 g Na in absol. Äthanol erhalten. Diese Lösung wurde mit einer äthanol. Lösung von 14,5 g Malonsäure-hydrazidnitril vermischt. Nach 24 Stdn. schieden sich weiße Kristalle aus, welche abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurden. Zersp. 144—146° C, Ausb. cca 75%. Der Stoff ist im Gegensatz zu den anderen angeführten Stoffen in Wasser löslich, ebenso in Alkohol; praktisch unlöslich in Äther.

$C_3H_8N_4O_2$. Ber. C 27,27, H 6,06, N 42,35.
Gef. C 27,46, H 6,09, N 42,03.

1,32 g dieses Amidoximhydrazids wurden in wenig Wasser gelöst und unter stetem Rühren 1,06 g frisch destillierter Benzaldehyd hinzugefügt. Nach einer Weile schied sich ein kristallisiertes Produkt aus, welches abgesaugt und aus siedendem Äthanol umkristallisiert wurde. Das *Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure* kristallisiert in weißen Nadeln, ist in Methanol und Äthanol löslich, in Wasser und Äther unlöslich. Zersp. 175° C, Ausb. 62%.

$C_{10}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 54,66, H 5,46, N 25,45.
Gef. C 54,01, H 5,97, N 25,24.

Zur Herstellung des *Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazides der Malonsäure* wurden in 250 ml siedendem Äthanol 1,32 g Amidoximhydrazid der Malonsäure gelöst, mit 1,22 g Salicylaldehyd 1 Stde. erhitzt und die Lösung eingeengt. Beim Abkühlen fielen Kristalle aus, welche aus Alkohol gelbliche Nadeln, Zersp. 176—182° C, ergaben. Der Stoff ist in Wasser und Äther unlöslich; Ausb. 66%.

$C_{10}H_{12}N_4O_3 \cdot 2\,H_2O$. Ber. C 44,10, H 5,88, N 20,59, H_2O 13,23.
Gef. C 44,25, H 5,80, N 20,71, H_2O 12,96.

Analog wurde das *Amidoxim-N-isopropylidenhydrazid der Malonsäure* erhalten. Weiße Kristalle, welche sich nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 179° C zersetzen. Fast unlöslich in Äther, gut löslich in Wasser, Methanol und Äthanol. Ausb. 29%.

$C_6H_{12}N_4O_2$. Ber. C 41,93, H 6,97, N 32,55.
Gef. C 41,36, H 6,86, N 32,27.

Amidoxim-N-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure

Gelbe Kristalle, Zersp. 186° C, in Alkoholen löslich, in Wasser und Äther unlöslich.

$C_{12}H_{16}N_4O_3 \cdot H_2O$. Ber. C 54,50, H 6,05, N 21,20, H_2O 6,81.
Gef. C 54,19, H 6,52, N 21,10, H_2O 6,86.

Das *Amidoxim-N-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure* wurde in absol. Methanol dargestellt. Gelbliche Kristalle, Zersp. 195—200°, welche in Äthanol, schwerer in Äther löslich sind.

$C_{12}H_{17}N_5O_2$. Ber. C 58,13, H 6,57, N 24,22.
Gef. C 57,65, H 6,04, N 24,66.

IR-Spektren

Das Lösungsmittel (Dioxan) wurde vor der Verwendung 12 Stdn. mit Na gekocht und sodann destilliert. Die Fraktion 100—102° wurde benützt. Zur IR-Analyse wurden in 5 ml Dioxan folgende Mengen gelöst: Cyanacetylhydrazid 9,91 mg, Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid 9,44 mg, Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid 9,28 mg, Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid 10,54 mg. Ähnlich wurden Lösungen der Amidoxime hergestellt: Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure 3,91 mg, Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malonsäure 3,54 mg; die übrigen Lösungen wurden bei 25° C gesättigt. Die Messungen wurden mittels des Doppelstrahl-Infrarot-Spektrographen UR 10 (Zeiss, Jena) in Küvetten KRS-5, $d = 1{,}012$ mm, vorgenommen.

Potentiometrie

Die potentiometrischen Titrationen wurden am Multoscop II (Labo, Prag) mittels einer hochohmigen Glaselektrode gegen eine Kalomelelektrode durchgeführt.

Polarographie

2 ml 0,001 m Lösungen der Stoffe in 50proz. Äthanol wurden mit 2 ml *Britton-Robinson*-Pufferlösung im *Kalousek*-Gefäß vermischt und nach Entfernung des Sauerstoffes polarographiert. Auf diese Lösungen beziehen

sich die Stromangaben in Tabelle 2 und 3. Die Höhe des Behälters betrug $h = 60$ cm, die Tropfzeit $t = 3{,}2$ sec. Zur polarographischen Aufzeichnung wurde der Polarograph LP 55 (Labo. Prag) benützt. Nach der polarographischen Aufzeichnung wurde der pH-Wert der Lösung mit einem pH-Meter des Cambridge Instruments Co. gemessen.

Die Autoren sind Herrn Prof. *F. Šantavý* für seine Bereitwilligkeit, mit welcher er ihnen die Messungen der pH-Werte der untersuchten Lösungen ermöglichte, weiters den Herren *A. Losman* und Ing. *Bačák* für die Messung der IR-Spektren sehr zu Danke verpflichtet.

Neue Reaktionen am Sulfanilamid, 8. Mitt.

Sulfanilamidolyse von Aryl- und Alkylsulfonylpyrimidinen[1]

Von

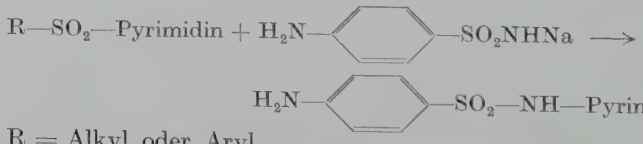
W. Klötzer

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 21. Oktober 1961)

Die Darstellung von 2- und 4-Aryl- bzw. Alkylsulfonylpyrimidinen und deren Reaktion mit Sulfanilamid-Natrium zu N_1-pyrimidin-substituierten Sulfonamiden wird beschrieben.

Die selektive Einführung von Pyrimidinresten in den N_1-Stickstoff des Sulfanilamides gelingt, wie bereits berichtet[2], mit quartären Trimethylammoniumpyrimidinsalzen. Die bei dieser Anordnung möglichen Nebenreaktionen, z. B. Methylierung anstelle von Pyrimidinylierung[3, 4], veranlaßten uns, Aryl- bzw. Alkylsulfonylpyrimidine auf ihre Kupplungsfähigkeit mit Sulfanilamid-Natrium[1, 5, 4] nach folgender Gleichung zu untersuchen:



R = Alkyl oder Aryl

(Es sei vorweggenommen, daß keine Sulfinsäuren aus den Ansätzen isoliert wurden. Zur Erzielung von guten Ausbeuten an Sulfapyrimidinen sind mindestens 2 Mol Sulfanilamid-Natrium nötig.)

[1] *G. Spiteller* und *H. Bretschneider* (7. Mitt.); Mh. Chem. **92**, 183 (1961); Vorläufige Mitt.: Mh. Chem. **92**, 75 (1961).

[2] *W. Klötzer* und *H. Bretschneider*, Mh. Chem. **87**, 136 (1956).

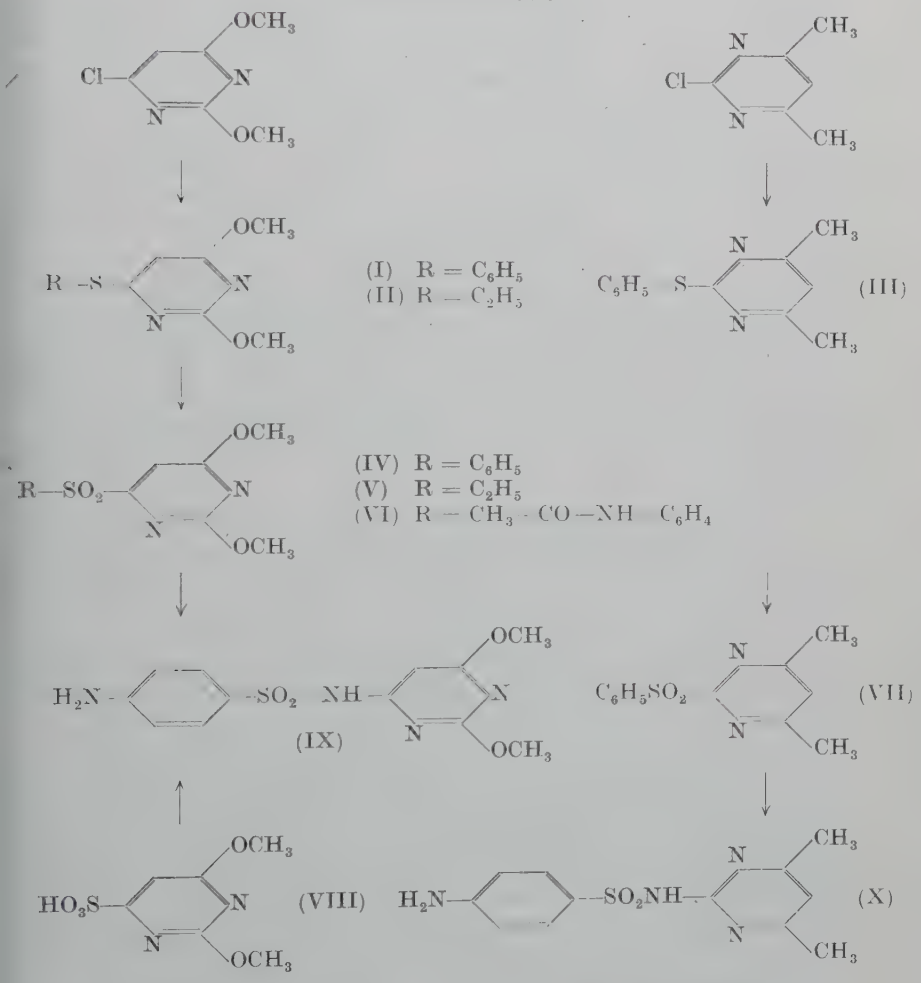
[3] *W. Klötzer*, Mh. Chem. **87**, 536 (1956).

[4] *R. G. Shepherd, W. E. Taft* und *H. M. Krazinsky*, J. org. Chem. **26**, 2764 (1961).

[5] Schweiz. Patentanmeldung 77 184 (20. 8. 1959).

Bereits vor dem Erscheinen unserer orientierenden Mitteilung[1] wurden Alkylsulfonylpyrimidine zur Einführung des Pyrimidinrestes an Amine, aber nicht am Amidstickstoff des Sulfanilamides verwendet[6].

Formelübersicht



Aus der Reihe der schwefelsubstituierten Pyrimidine wurden jedoch Alkylmercaptopyrimidine zur Kupplung mit Sulfanilamid unter teilweise recht derben Bedingungen herangezogen[7].

[6] *J. Sprague* und *T. B. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 423 (1936).
[7] Brit. Pat. 589 040, 7. 6. 1944. (*S. Pickholz*, Chem. Zbl. **1949**. E 1865).

Der Übergang vom 2wertigen Sulfid- zum 6wertigen Sulfonschwefel (mit der damit verbundenen positiven Aufladung des S-Atoms) sollte aus ähnlichen Gründen, wie bei den quartären Ammoniumpyrimidinen[2] angegeben, eine leichter und glatter verlaufende Kupplung mit Sulfanilamid-Natrium ermöglichen. Tatsächlich reagieren die Sulfonylpyrimidine (IV, V, VI, VII) mit guten Ausbeuten mit Überschuß an Sulfanilamid-Natrium ohne Lösungsmittel (Versuche 9, 10, 13) oder mit wenig Dimethylformamid als Lösungsvermittler (Vers. 11) zu den N_1-pyrimidinsubstituierten Sulfonamiden (IX, X), während die entsprechenden Äthyl- bzw. Phenylmercaptoverbindungen (I, II) unter vergleichbaren Bedingungen keine brauchbaren Resultate ergaben.

Als weitere Kupplungskomponente (mit 6wertigem Schwefel) zur Bildung von (IX) eignete sich noch die bereits bekannte 2,6-Dimethoxypyrimidinsulfonsäure-(4)[8] (VIII) (Vers. 12).

Die zur Reaktion verwendeten Sulfonylpyrimidine können durch Umsatz der Halogenpyrimidine mit Alkyl- bzw. Arylmercaptid (Vers. 1, 2, 3) und nachfolgende Oxydation der Sulfide mit Peressigsäure (Vers. 4, 5, 6) — die an sich schwer eintretende N-Oxydbildung konnte nicht beobachtet werden — oder durch direkten Umsatz der Halogenpyrimidine mit arylsulfinsaurem Alkalisalz in allerdings schlechterer Ausbeute erhalten werden (Vers. 7, 8).

Der Firma Hoffmann-La Roche A.G., Wien und Basel, sei auch an dieser Stelle verbindlich für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Versuch 1: 4-Phenylmercapto-2,6-dimethoxypyrimidin (I).

1,15 g Na werden in 30 ml absol. Alkohol gelöst und die Lösung mit 5,2 ml Thiophenol versetzt. Nach Zugabe von 8,7 g 4-Chlor-2,6-dimethoxypyrimidin wird unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von NaCl (2,7 g; ber. 2,9 g) filtriert und im Vak. eingedampft. Auf Zugabe von Wasser zum öligen Rückstand tritt Kristallisation ein. Die getrocknete Verbindung I (11,5 g) schmilzt, aus Alkohol umgelöst, bei 65—69°. Reinausbeute 9,5 g (76% d. Th.).

$C_{12}H_{12}N_2O_2S$ (248,29). Ber. S 12,92. Gef. S 12,75.

Versuch 2: 4-Äthylmercapto-2,6-dimethoxypyrimidin (II).

5,22 g 4-Chlor-2,6-dimethoxypyrimidin in 15 ml absol. Alkohol werden mit 2,52 g Na-Äthylmercaptid (in 17 ml Alkohol) versetzt, dann 2 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen

[8] *S. B. Greenbaum* und *W. L. Holmes*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2899, 6054 (1954).

wird vom NaCl (1,6 g, ber. 1,74 g) abfiltriert, die alkohol. Lösung im Vak. eingedampft, der Rückstand mit 10 ml Wasser versetzt und 2 mal ausgeäthert. Der Äther hinterläßt 5,5 g (92% d. Th.) öliges II. Sdp.$_{12}$: 145° (Kugelrohr).

$C_8H_{12}N_2O_2S$ (200,25). Ber. N 13,99. Gef. N 14,14.

Versuch 3: 2-Phenylmercapto-4,6-dimethylpyrimidin (III).

1,15 g Na werden in 30 ml absol. Alkohol gelöst, mit 5,3 ml Thiophenol und dann mit 7,1 g 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin versetzt. Der Ansatz wird 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgeschiedene NaCl (2,7 g, ber. 2,9 g) wird filtriert, das Filtrat im Vak. eingeengt und mit Wasser angerieben. 9,5 g Kristalle vom Schmp. 63—67°. Durch Umlösen aus Methanol (verd.) steigt der Schmp. auf 68—69°.

$C_{12}H_{12}N_2S$ (216,29). Ber. S 14,83. Gef. S 14,54.

Versuch 4: 4-Phenylsulfonyl-2,6-dimethoxypyrimidin (IV).

2,5 g Thioäther (I) werden in 4 ml Eisessig gelöst und bei 20° mit 16 ml 13proz. Peressigsäure[9] versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Eisessigs im Vak. wird das resultierende Öl in 10—15 ml Methanol gelöst und kaltgestellt. 2,4 g IV, Schmp.: 100—104° (85% d. Th.); zur Analyse wurde aus Alkohol umgelöst (Schmp.: 104—106°).

$C_{12}H_{12}N_2O_4S$ (280,29). Ber. N 9,99, S 11,44. Gef. N 10,08, S 11,18.

Versuch 5: 4-Äthylsulfonyl-2,6-dimethoxypyrimidin (V).

2 g Thioäther (II) werden unter Eiskühlung mit 17 ml 13proz. Peressigsäure versetzt. Nach Abklingen der Reaktion und weiterem 10min. Stehen wird 3 Min. auf 80° erhitzt und der Eisessig im Vak. abdestilliert. Auf Anreiben mit Wasser kristallisiert das erhaltene Öl. Aus verd. Methanol (1:1) umgelöst, schmilzt die Verbindung V bei 108—111° (1,2 g, 52% d. Th.). Zur Analyse wird aus verd. Methanol umgelöst.

$C_8H_{12}N_2O_4S$ (232,25). Ber. N 12,06, S 13,81. Gef.: N 12,05, S 13,95.

Versuch 6: 2-Phenylsulfonyl-4,6-dimethylpyrimidin (VII).

2,2 g Thioäther (III) werden in 4 ml Eisessig gelöst und bei 10° mit 12 ml 13proz. Peressigsäure versetzt. Der Ansatz wird in 12 Stdn. im Eisbad belassen, dann aufgetaut und 1 Stde. bei 20° gehalten. Darauf wird das Lösungsmittel im Vak. (Badtemp. von 40—45°) abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser versetzt, worauf Kristallisation eintritt; 1,6 g (64% d. Th.). Durch Umlösen aus Alkohol steigt der Schmp. auf 158—159° (VII).

$C_{12}H_{12}N_2O_2S$ (248,29). Ber. N 11,28, S 12,91. Gef. N 11,28, S 12,72.

Versuch 7: Darstellung von (IV) mit benzolsulfinsaurem Kalium.

2 g trockenes K-Salz der Benzolsulfinsäure, 1,7 g 4-Chlor-2,6-dimethoxypyrimidin und 5 ml trockenes Äthylenglykol werden im Ölbad während

[9] *Houben-Weyl-Müller*, Methoden d. org. Chem., 4. Aufl., Bd. VIII, 41.

5 Stdn. auf 140—145° (Innentemp.) gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit 30 ml Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt 2,5 g Öl, das beim Anreiben mit 10 ml Alkohol kristallisiert. 1,0 g vom Schmp.: 102 bis 104°. 35% d. Th. Die Verbindung ist nach Mischprobe identisch mit dem im Vers. 4 hergestellten Sulfon (IV).

Versuch 8: 4-(p-Acetaminophenylsulfonyl)-2,6-dimethoxypyrimidin (VI).

2,7 g p-acetaminophenylsulfinsaures Kalium werden mit 1,74 g 4-Chlor-2,6-dimethoxypyrimidin und 5 ml Äthylenglycol 3½ Stdn. auf 140° (Innentemp.) im Ölbad erhitzt. Nach dieser Zeit wird der abgekühlte Ansatz mit 30 ml Wasser versetzt und die erhaltene ölige Fällung durch Zusatz von etwas Äther zur Kristallisation gebracht. Man erhält so 2,0 g Sulfon vom Schmp. 200—210°. Durch Umlösen aus 50proz. Alkohol erhält man 1,3 g (VI) vom Schmp. 215—218° (40% d. Th.).

$C_{14}H_{15}N_3O_5S$ (337,34). Ber. N 12,45. Gef. N 12,30.

Versuch 9: 4-Sulfanilamido-2,6-dimethoxypyrimidin (IX).

1,4 g Sulfon (IV) und 4 g Sulfanilamid-Natrium (beide über KOH getrocknet) werden feinst verrieben und im Ölbad 10 Stdn. auf 120° (Innentemp.) erhitzt. Nach dem Erkalten wird in 30 ml H_2O aufgenommen und mit 3 ml 2 n NaOH versetzt. Nach 1stdg. Stehen bei 0° wird filtriert und im Filtrat sodaalkalische Reaktion eingestellt. Nach 1stdg. Stehen bei 0° wird 1,9 g Sulfanilamidregenerat filtriert und das Filtrat mit Essigsäure neutralisiert, wobei Kristallisation eintritt. 1,3 g (84% d. Th.) IX, Schmp.: 190—196°. Nach dem Umlösen aus verd. Alkohol schmilzt die Verbindung bei 199—202°[2].

Versuch 10:

In ähnlicher Weise wie im Vers. 9 werden 1,0 g Äthylsulfon (V) und 2 g Sulfanilamid-Na 150 Min auf 120° (Innentemp.) erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 1,0 g rohes (IX) vom Schmp. 180—190°, d. s. 74% d. Th. Aus Alkohol/Wasser: 0,85 g (IX) vom Schmp. 195—197°[2].

Versuch 11:

1,0 g Sulfon (VI), 2 g Sulfanilamid-Na und 1 ml Dimethylformamid werden 6 Stdn. auf 125° (Badtemp.) erhitzt. Die oben angegebene Aufarbeitung ergab 0,6 g rohes (IX) vom Schmp. 175—192°; nach Umlösen Schmp. 196—200°[2].

Versuch 12:

2 g Sulfanilamid-Na, 0,5 g 2,6-Dimethoxypyrimidinsulfonsäure-(4) (VIII) und 2 g Acetamid werden im Ölbad 5 Stdn. erhitzt (Innentemp. 120°). Die Schmelze wird in 30 ml Wasser aufgenommen, sodaalkalisch eingestellt, nach 1stdg. Stehen bei 0° 1,5 g Sulfanilamid abfiltriert und das Filtrat mit Essigsäure neutralisiert. Man erhält so 0,2 g Kristalle vom Schmp. 195°. Aus Alkohol: Schmp. 202°.

Die in den Versuchen 9, 10, 11, 12 erhaltenen Reaktionsprodukte (IX) wurden durch Mischproben mit einem Originalpräparat[2] identifiziert.

Versuch 13: 2-Sulfanilamido-4.6-dimethylpyrimidin (X)[10].

1.24 g Sulfon (VII) und 4 g Sulfanilamid-Na (beide gut über P_2O_5 getrocknet) werden im Ölbad auf 120—125° (Badtemp.) während 8 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 15 ml H_2O versetzt und sodaalkalische Reaktion eingestellt. Nach 10 Stdn. Stehen bei 0° werden 2.2 g Sulfanilamid durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird mit verd. HCl kongosauer gemacht, zweimal ausgeäthert und die wäßrig-salzsaure Schicht mit Ammoniak neutralisiert. Man erhält so 1.35 g (97% d. Th.) (X) vom Schmp. 192—196°.

Die Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft[10] ergab die Identität.

[10] *R. O. Roblin, P. S. Winnek* und *J. O. English*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 567 (1942).

Strukturbestimmung an einigen Phasen in den Systemen: Zr—Al—Si und Hf—Al—Si [$ZrAl_3$(Si); ZrSi(Al), Hf(Si, Al); Zr_3Si_2; Hf_3Si_2]

Von

O. Schob, H. Nowotny und **F. Benesovsky**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte, Tirol

(Eingegangen am 29. September 1961)

Die $ZrAl_3$-Struktur wird bestätigt; man findet jedoch in deren Nachbarschaft bei Si-haltigen Legierungen eine weitere Kristallart Zr(Al, Si)$_3$, welcher der $TiAl_3$-Typ zukommt. Die Gitterkonstanten dieser Phase sind: $a = 5{,}509$, $c = 8{,}990$ kX· E. und $c/a = 1{,}632$.

Die früher als U II bezeichnete Kristallart im System: Zr—Si wird als ein Monosilicid mit CrB-Typ erkannt und durch Aluminium stabilisiert. Die Abmessungen der Elementarzelle liegen zwischen: $a = 3{,}754$ und $3{,}780$; $b = 9{,}89_2$ und $10{,}05_0$ bzw. $c = 3{,}746$ und $3{,}78$ kX· E., wobei die hohen Werte einer Zusammensetzung $Zr(Al_{\sim 0,3}Si_{\sim 0,7})$ entsprechen. Ähnlich wie bei Ti(Al, Si)$_2$ führt die Al/Si-Substitution zu einer pseudotetragonalen Symmetrie. Eine analoge, jedoch ternäre Kristallart $Hf(Al_{\sim 0,5}Si_{\sim 0,5})$ kristallisiert ebenfalls im CrB-Typ mit den Parametern: $a = 3{,}707$; $b = 9{,}87_0$; $c = 3{,}746$ kX· E. Im Mittelgebiet: Hf—Si tritt eine sehr stabile Kristallart Hf_3Si_2 mit U_3Si_2-Struktur auf: $a = 6{,}986$; $c = 3{,}664$ kX· E. und $c/a = 0{,}5245$. Mit Hilfe dieser Kristallart gelingt nunmehr auch der Nachweis der Existenz von Zr_3Si_2 mit U_3Si_2-Typ, was die Angaben von *L. Brewer* und *O. Krikorian* bzw. *C.H. Dauben* bestätigt. Als Gitterkonstanten werden: $a = 7{,}068$; $c = 3{,}707$ kX· E. und $c/a = 0{,}5245$ ermittelt.

Beim Studium der Dreistoffe: Me—Al—Si (Me = Übergangsmetall) konnten weitere Zr- und Hf-haltige Kristallarten gefunden werden, über die nachstehend berichtet wird.

Im Laufe der Untersuchungen an derartigen Dreistoffen mit Metallen der 5 a- und 6 a-Gruppe ist der elektronische Einfluß beim Austausch Si/Al insbesondere bei den Disiliciden offenkundig geworden[1]. Es war daher anzunehmen, daß sich mit Titan, Zirkonium und Hafnium ähnliche Übergänge im Strukturtyp zeigen werden; außerdem sollte das Verhalten der noch ungeklärten Phasen im System: Zr—Si bei Si/Al-Ersatz betrachtet werden.

Sämtliche Proben waren in folgender Weise hergestellt: Nach Kaltpressen der Pulvermischungen ließen wir die Ansätze bei ca. 1200° C unter Argon abreagieren. Diese Produkte wurden sodann gepulvert und nochmals kaltgepreßt. Die Homogenisierung erfolgte schließlich während 4—12 Stdn. bei 1200° C (Argon).

Die Zweistoffe: Zr—Al und Hf—Al zählen zu jenen Paaren, welche eine sehr große Zahl von intermediären Phasen aufweisen[2]. Von einer erheblichen Anzahl derselben ist auch die Struktur gesichert[3]. Eine diesbezügliche Aufklärung der Zr- und Hf-Silicide ist noch nicht so weit fortgeschritten.

$ZrAl_3(Si)$. Für die Al-reichste Kristallart $HfAl_3$ konnten kürzlich sowohl der $TiAl_3$-Typ (D 0 22) wie die $ZrAl_3$-Struktur (D 0 23) beobachtet werden. Proben gemäß Ansatz von $ZrAl_3$ waren einphasig und zeigten röntgenographisch den charakteristischen $ZrAl_3$-Typ, wobei die Gitterparameter: $a = 4.01$ und $c = 17{,}27$ kX·E. in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten stehen[4]. Im Dreistoff: Zr—Al—Si traten nun bemerkenswerterweise, insbesondere am Schnitt: $ZrAl_3$ — ZrSi, zwei neue Kristallarten auf, wovon sich die erste Al-reich und mit der $TiAl_3$-Struktur isotyp erwies. In Tab. 1 ist die Auswertung des Pulverdiagrammes einer heterogenen Legierung mit 33,3 At% Zr, 45 At% Al und 21,7 At% Si für diese Al-reiche Phase wiedergegeben. Man erkennt daraus die vorzügliche Übereinstimmung hinsichtlich der Intensitäten, obwohl zum Vergleich nur jene des isotypen $HfAl_3$ herangezogen wurden. Demnach stabilisiert teilweiser Austausch von Al durch Si auch bei Zirkonium die zweite Form. Die Gitterkonstanten für $Zr(Al, Si)_3$ sind: $a = 5{,}509$ (bzw. 3,892); $c = 8{,}990$ kX·E. und $c/a = 1.632$ (bzw. 2,306). Die genaue Zusammensetzung steht noch nicht fest — möglicherweise ist auch das Verhältnis Zr/Al + Si von $\frac{1}{3}$ etwas verschieden — doch genügen offensichtlich geringe Si-Mengen zur Aufrichtung des D 0 22-Typs. Unter

[1] Vgl. etwa *C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **92**, 781 (1961).

[2] *H. Nowotny*, Aluminium **37**, 580 (1961).

[3] *H. Boller, H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **91**, 1174 (1960); **92**, 330 (1961). *L. E. Edshammar*, Acta Chem. Scand. **14**, 1220, 2244 (1960); *L. E. Edshammar* und *St. Anderson*, Acta Chem. Scand. **14**, 223 (1960). *K. Schubert* u. Mitarbeiter, Naturwissensch. **47**, 512 (1960).

[4] *G. Brauer*, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 1 (1939).

Annahme einer reinen Al/Si-Substitution für 25 At% Zr ergibt sich bei Berücksichtigung des um etwa 1,5% kleineren Zellvolumens eine Formel gemäß $Zr(Al_{\sim 0,9}Si_{\sim 0,1})_3$. Unter den gewählten Bedingungen ist der Schnitt: $Zr(Al_{\sim 0,9}Si_{\sim 0,1})_3$—ZrSi(Al) stabil gegenüber $ZrAl_2$ (C 14-Typ) und $ZrSi_2$.

Tabelle 1. Auswertung* einer Pulveraufnahme von Legierung Zr—Si—Al (33,3/21,7/45); $TiAl_3$-Typ; CrKα-Strahlung

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet für $HfAl_3$	
(002)	64,6	64,7	s	25,4	Koinz.
(111)	102,1	102,2	m	59,8	ZrSi(CrB-Typ)
(200)	172,0	172,9	ss	14,7	
(113)	231,3	231,8	sss	19,2	
(202)	236,6	237,7	sst	56,8	
(004)	258,4	258,8	sm	10,8	
(220)	344,0	343,8	mst	16,3	
(222)	408,6	408,2	s	7,4	
(204)	430,4	430,6	ss	6,9	
(311)	446,1	446,3	sm	13,8	
(115)	489,7	489,8	s	6,0	
(313)	575,3	575,5	sm	11,8	
(006)	581,4	—	—	1,5	
(224)	602,4	602,1	mst	18,2	
(400)	688,0	688,0	m	9,0	
(402)	752,6	754,0	st	6,0	
(206)	753,4			19,9	
(331)	790,1	789,9	sss-d	6,8	
(315)	833,7	833,7	sm-d	15,7	
(420)	860,0	859,6	ss-d	7,8	
(117)	877,3	877,3	s-d	11,1	
(333)	919,3	920,3—926,0	sst-d	11,1	
(422)	924,6			63,6	
(226)	925,4			14,4	
(404)	946,4	947,2	sst-d	41,2	Koinz. ZrSi(CrB-Typ)

* Ohne Linien von „ZrSi" (CrB-Typ).

Die U II-Phase. Für das Mittelgebiet des Systems: Zr—Si konnte bis jetzt keine befriedigende Lösung gegeben werden. Neben den durch *C. E. Lundin, D. J. McPherson* und *M. Hansen*[5] beobachteten Phasen: Zr_3Si_2, Zr_4Si_3, Zr_6Si_5 wurde noch die Kristallart: $Zr_5Si_3(X)$ nachgewiesen, die jedoch in sehr reinen, binären Proben nicht erfaßt werden konnte. Diese Phase wird durch geringe Mengen kleiner Nichtmetalle (B, C, N, O) außerordentlich leicht stabilisiert. Einer nächst ZrSi fol-

[5] *C. E. Lundin, D. J. McPherson* und *M. Hansen*, Amer. Soc. Met., Reprint Nr. 41 (1952).

genden, etwas Zr-reicheren Phase wurde die ungefähre Zusammensetzung Zr_6Si_5 zugeordnet und mit U II bezeichnet[6]. Die Proben mit bevorzugten Mengen an U II waren jedoch nie völlig homogen, was auch die Indizierung des Röntgenogramms vereitelte, obgleich dieses keinen allzu komplizierten Charakter besitzt. Aus der neuen Legierung, insbesondere Al-haltigen Proben in der Umgebung von 50—55 At% Zr ergab sich nun eindeutig, daß die U II-Phase einem Monosilicid mit CrB-Struktur entspricht, welche durch Aufnahme von Aluminium stabilisiert wird. Eine Legierung mit 50 At% Zr, 40 At% Si und 10 At% Al ist praktisch homogen und weist ein sehr gut durchgebildetes Debyeogramm auf, das in Tab. 2 ausgewertet ist. Die Isotypie mit dem gleichstreuenden YSi[7] ist unverkennbar. Demnach zeichnet sich bei den Monosiliciden eine ähnliche Regelmäßigkeit ab wie bei den Disiliciden. Während die Monosilicide der 2 a- und 3 a-Gruppe bzw. der Lanthaniden und Actiniden im CrB-Typ kristallisieren, gehören die Monosilicide von Ti, Zr und Hf zum FeB-Typ. Eine Erniedrigung der Gesamtelektronenkonzentration durch Si/Al-Austausch gemäß Zr(Si,Al) erhöht dementsprechend die Stabilität des CrB-Typs. Das Diagramm von Zr—Si-Proben mit 55 At% Zr (Al-frei, aber nicht völlig sauerstofffrei) ließ sich glatt als ZrSi mit CrB-Typ und $Zr_5Si_3(X)$ mit D 8_8-Typ indizieren. Auch in Proben (neu bzw. seinerzeit hergestellt) mit 56.5 und 58 At% Zr können in der Hauptsache diese beiden Phasen nachgewiesen werden. Es ist bemerkenswert, daß der FeB-Typ von ZrSi stets nur in Proben mit Gehalten kleiner als 50 At% Zr auftritt, während der CrB-Typ bei Legierungen mit Zr-Gehalten größer als 50 At% vorgefunden wird.

Die Gitterkonstanten für ZrSi mit CrB-Typ bzw. für Zr(Si, Al) sind: $a = 3{,}75_4 - 3{,}78_0$; $b = 9.89_2 - 10.05_0$ und $c = 3{,}74_6 - 3{,}78$ kX·E. Ähnlich wie im Falle von Ti (Al, Si)$_2$ mit $ZrSi_2$-Typ wird auch hier die Zelle durch Si/Al-Austausch pseudotetragonal. Diese Erscheinung ist sicher nicht ganz zufällig, da die Bauprinzipien der CrB- und $ZrSi_2$-Struktur eng verwandt sind. Das Zellvolumen von ZrSi mit CrB-Typ ist mit 139,4 (kX·E.)^3 genau gleich groß wie jenes von ZrSi mit FeB-Typ.

Eine analoge Phase Hf (Si, Al) mit CrB-Typ konnte auch im Dreistoff: Hf—Al—Si beobachtet werden. In einer Legierung mit 50 At% Hf, 35 At% Si und 15 At% Al tritt diese Struktur einerseits mit Hf_3Si_2, in einer Probe mit 43 At% Hf, 29 At% Si und 28 At% Al ziemlich homogen auf. Die Auswertung einer Pulveraufnahme von Hf $(Al_{\sim 0,5}Si_{\sim 0,5})$ geht aus Tab. 3 hervor. Die Intensitäten stimmen weitgehend mit jenen von ZrSi (CrB-Typ) überein. In unmittelbarer Nähe des Zweistoffes ist HfSi mit FeB-Typ stabil, was im Gegensatz zum Zr-System auch bei

[6] *H. Schachner, H. Nowotny* und *R. Machenschalk*, Mh. Chem. **84**, 677 (1953); *H. Nowotny, B. Lux* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

[7] *E. Parthé*, Acta Cryst. **12**, 559 (1959).

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Zr-Si-Al (50/40/10); „ZrSi" mit CrB-Typ; CrKα-Strahlung

(*hkl*)	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(020)	52,5	—	—	0,24
(110)	105,1	106,6	s	19,2
(021)	144,5	146,0	sm	68,5
(111)	197,1	198,4	st	124
(130)	210,2	211,2	mst	75,5
(040)	210,1			24,2
(131)	302,2	303,0	m^+	33,2
(041)	302,1			25,2
(200)	368,0	368,7	m	24,2
(002)	368,0			24,2
(220)	420,5	—	—	0,02
(150)	420,3			0,02
(022)	420,5			0,02
(060)	472,7	473,6	ss	2,54
(112)	473,1			3,89
(151)	512,3	513,1	m^+	16,6
(221)	512,5			19,5
(061)	564,7	564,8	s	14,4
(240)	578,1	577,9	mst	11,3
(042)	578,1			11,3
(132)	578,2			35,7
(241)	670,1	669,7	s^+	22,2
(202)	736,0	735,7	mst	29,9
(170)	735,4			27,7
(222)	788,5	—	—	0,02
(152)	788,3			0,02
(171)	827,4	—	—	2,69
(080)	840,3	840,6	s-d	0,31
(310)	841,1			1,98
(260)	840,7			5,46
(062)	840,7			5,46
(023)	880,5	880,1	s^+-d	13,4
(311)	933,1	933,3	ssst-d	55,4
(113)	933,1			55,4
(261)	932,7			60,3
(081)	932,3			22,9
(330)	946,2	946,3	sst-d	42,4
(242)	946,1			58,7

Hf-reicheren Proben, z. B. 58 At% Hf, 37 At% Si und 5 At% Al, der Fall ist. Die Kristallart mit CrB-Typ ist an die Gegenwart von Aluminium gebunden. Die Gitterparameter mit: $a = 3{,}707$, $b = 9{,}870$ und $c = 3{,}746$ kX·E. führen auf ein Zellvolumen von 137,2 $(\text{kX·E.})^3$, das wegen des erheblichen Austausches Si/Al gemäß Hf $(Si_{\sim 0,5}Al_{\sim 0,5})$ merklich größer als jenes von HfSi (FeB-Typ) ist. Ein Übergang von

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Hf-Si-Al (43/29/28) Hf(Si,Al) mit CrB-Typ, CrKα-Strahlung

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$ beobachtet	Intensität geschätzt
(020)	53,6	—	—
(110)	108,4	108,8	s
(021)	146,6	147,8	m
(111)	201,4	201,5	st
(040)	214,4	215,0	mst
(130)	215,6		
(041)	307,4	307,7	m
(131)	308,6		
(002)	372,0	372,3	sm
(200)	380,0	380,9	sm
(022)	425,6	—	—
(150)	430,0	—	—
(220)	433,6	—	—
(112)	480,4	481,1	s+
(060)	482,4		
(151)	523,0	521,4—528,4	sst-d
(221)	526,6		
(061)	575,4	575,5	s
(042)	586,4	587,5	st
(132)	587,6		
(240)	594,4	593,7	s-d
(241)	687,4	686,5	sm-d
(170)	751,6	749,5—752,5	sst-d
(202)	752,0		
(152)	802,0	—	—
(222)	805,6	—	—
(171)	844,6	—	—
(080)	857,6	—	—
(062)	854,4	853,5	ssss-d
(260)	862,4	862,0	ssss-d
(310)	868,4	—	—
(023)	890,6	890,8	sm-d
(113)	945,4	944,7	st-d
(081)	950,6	951,0	—
(261)	955,4	956,8	sm
(311)	961,4	961,7—966,3	mst-d
(242)	966,4	972,7	ss-d
(330)	975,6		

$Hf(Si_{\sim 0,5}Al_{\sim 0,5})$ zur Phase HfAl (CrB-ähnlich) konnte bisher nicht beobachtet werden.

Auf die Ähnlichkeit im Aufbau zwischen dem Zr—Si und Hf—Si wurde bereits früher aufmerksam gemacht[8]. Das typische CrB-Muster

[8] *H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Legierung Hf-Si (40 At% Si); Hf_3Si_2 mit U_3Si_2-Typ; CrKα-Strahlung

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ beobachtet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet für V_3B_2
(110)	53,5	54,7	sss	2,6
(001)	97,3	97,3	s	1,4
(200)	107,1	—	—	0,2
(210)	133,8	135,3	mst	11,6
(111)	150,8	151,3	mst	8,6
(201)	204,4	204,8	sst	21,3
(220)	214,1	215,0	sm	4,8
(211)	231,1	231,6	sst	13,8
(310)	267,7	268,1	st	7,4
(221)	311,4	311,3	ssss-d	—
(320)	348,0	348,4	ssss-d	0,6
(311)	365,0	365,0	ssss-d	—
(002)	389,2	389,0	m	4,0
(400)	428,3	—	—	0,1
(112)	442,7	—	—	0,2
(321)	443,3	—	—	—
(410)	455,0	454,8	mst	4,9
(330)	481,8	481,9	ss	0,3
(202)	496,3	496,0	ssss-d	—
(212)	523,0	522,5	mst-d	4,4
(401)	525,6	527,6		2,0
(420)	535,3	535,6	m	2,4
(411)	552,3	552,0	st	10,4
(331)	579,1	579,0	st+	15,7
(222)	603,3	603,3	mst	7,3
(421)	632,6	632,4	s	2,9
(312)	656,9	656,7	sst	32,4
(430)	669,2	—	—	*)
(510)	695,9	696,1	ssss-d	
(322)	737,2	737,1	ss-d	
(431)	766,5	—	—	
(520)	776,2	776,4	s	
(511)	793,2	793,1	sst	
(402)	817,5	—	—	
(412)	844,2	843,6	sst	
(440)	856,5	856,1	s-d	
(332)	871,0			
(521)	873,5	874,1	sst-d	
(003)	875,7			
(530)	910,1	910,0	sst-d	
(422)	924,5	923,5	sst	
(113)	929,2	—	—	
(441)	953,8	953,7	sm-d	
(600)	963,6	963,4	sst	
(203)	982,8	—	—	
(610)	990,4	—	—	

* Nicht mehr berechnet.

Tabelle 5. Auswertung einer Legierung Zr-Si, 40 At% Si, Zr_3Si_2 mit U_3Si_2-Typ; CrKα-Strahlung

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2\theta$ beobachtet	Intensität geschätzt	
(110)	52,3	—	—	
(001)	95,0	—	—	
(200)	104,5	—	—	
(210)	130,7	131,8	s	
(111)	147,3	147,6	s	Koinz. ZrSi (CrB)
(201)	199,5	200,5	st	
(220)	209,0	210,5	s-d	
(211)	225,7	227,1	st	
(310)	261,3	261,7	m-d	
(221)	304,0	—	—	
(320)	339,7	—	—	
(311)	356,3	—	—	
(002)	380,0	379,8	s	
(400)	418,1	—	—	
(112)	432,3	—	—	
(321)	434,7	—	—	
(410)	444,2	445,3	sm	
(330)	470,3	470,0	ssss-d	
(202)	484,5	—	—	
(212)	510,7	512,0	sss-d	
(401)	513,1			
(420)	522,6	522,4	sss-d	
(411)	539,2	539,8	sm	Koinz. Zr_2Si (C 16)
(331)	565,3	565,9	sm	
(222)	589,0	588,3	sm	
(421)	617,6	617,6	sm	Koinz. Zr_5Si_3 (D 8_8)
(312)	641,3	641,4	m	
(430)	653,3	—	—	
(510)	679,4	681,1	ss	Koinz. ZrSi (CrB)
(322)	719,7	—	—	
(431)	748,3	747,6	sss-d	
(520)	757,8	758,0	sss	
(511)	774,4	775,8	m-d	Koinz. Zr_5Si_3 (D 8_8)
(402)	798,1	—	—	
(412)	824,2	824,1	m	
(440)	836,2	836,5	ssss-d	
(332)	850,3	853,1	sm-d	
(521)	852,8			
(003)	855,0			
(530)	888,4	888,3	sm-d	
(422)	902,6	902,4	sm-d	Koinz. Zr_5Si_3 (D 8_8)
(113)	907,3	—	—	
(441)	931,2	931,2	st-d	
(600)	940,7	940,6	sm^+-d	Koinz. ZrSi (CrB)
(203)	959,5	—	—	
(610)	966,8	—	—	
(531)	983,4	982,6	m-d	
(213)	985,7	—	—	

wird in binären Legierungen mit 53, 55 und 57 At% Hf nicht beobachtet, es besteht vielmehr eine U I-ähnliche Kristallart in diesem Bereich neben HfSi mit FeB-Typ, bzw. werden geringe Mengen an $Hf_5Si_3(X)$ mit D 8_8-Struktur gefunden. Bei 60 At% Hf, 40 At% Si konnte indessen die Existenz einer sehr stabilen Phase festgestellt werden, deren gut ausgebildetes Röntgenogramm einwandfrei Isotypie mit der U_3Si_2-Struktur erkennen ließ. Die Auswertung ist in Tab. 4 gegeben, in welcher zum Beweis die Übereinstimmung mit der Intensitätsfolge des etwa gleich streuenden V_3B_2 angeführt ist. Es hat sich in der Folge gezeigt, daß sich das Linienmuster des U_3Si_2-Typs gelegentlich in manchen Röntgenogrammen von Zr—Si-Legierungen des analogen Gebietes vorfindet. Mit Hilfe des Hf_3Si_2-Diagramms konnte daher eine zweifelsfreie Auswertung der Zr_3Si_2-Phase durchgeführt werden (Tab. 5). Die Intensitätsfolge ist jener von Hf_3Si_2 bzw. V_3B_2 ganz ähnlich. Damit wird der Befund von *C. H. Dauben*[9] voll bestätigt. Zr_3Si_2 mit U_3Si_2-Typ ist zwar in der Literatur erwähnt, jedoch sind keine näheren Daten bekanntgegeben worden. Eine Indizierung entsprechend einem U_3Si_2-Typ wurde bereits früher versucht, konnte aber nicht befriedigen, weil eine große Zahl von Linien, mindestens eine weitere unbekannte Phase, ungeklärt blieb[8].

Die Gitterkonstanten für die beiden isotypen Phasen sind:

Zr_3Si_2: $a = 7{,}068$; $c = 3{,}707$ kX.E., $c/a = 0{,}524_5$
Hf_3Si_2: $a = 6{,}986$; $c = 3{,}664$ kX.E., $c/a = 0{,}5245$

Über die Dreistoffsysteme: Ti(Zr, Hf)—Al—Si erfolgt eine ausführliche Mitteilung.

Diese Arbeit wurde durch das US-Government, Contract No 91.591 EUC-1487 unterstützt.

[9] *C. H. Dauben*, J. Electrochem. Soc. **104**, 521 (1957).

Zur Kenntnis der cis-trans-Asymmetrie, 7. Mitt.[1]

Nachweis der optischen Aktivität des 1-cis,3-trans-Bis-(α-phenylcinnamoylamino)-2-phenyl-propans

Von

Randolph Riemschneider und **Albert Rook**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem, Lehrstuhl für Biochemie[2]

(Eingegangen am 31. Juli 1961)

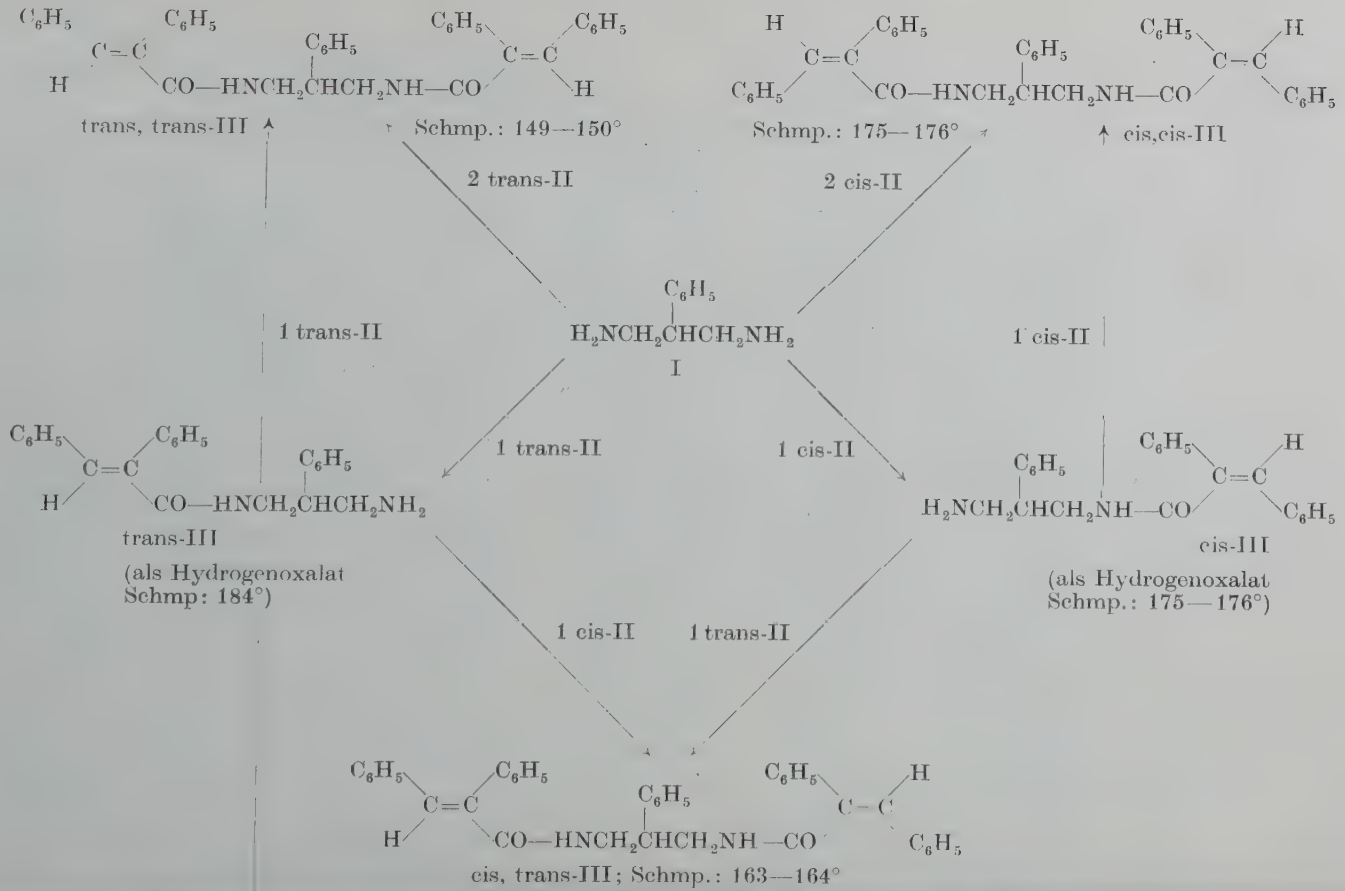
Es wird über die Umsetzungen von *cis*- und *trans*-α-Phenylzimtsäurechlorid mit 1,3-Diamino-2-phenyl-propan berichtet. Aus 2-Phenyl-3-(*trans*-α-phenylcinnamoylamino)-propylamin konnten nach der Aufspaltung in Antipoden mit *cis*-α-Phenylzimtsäurechlorid optisch aktive 1-*cis*,3-*trans*-Bis-(α-phenylcinnamoylamino)-2-phenyl-propane (*cis*,*trans*-III) erhalten werden.

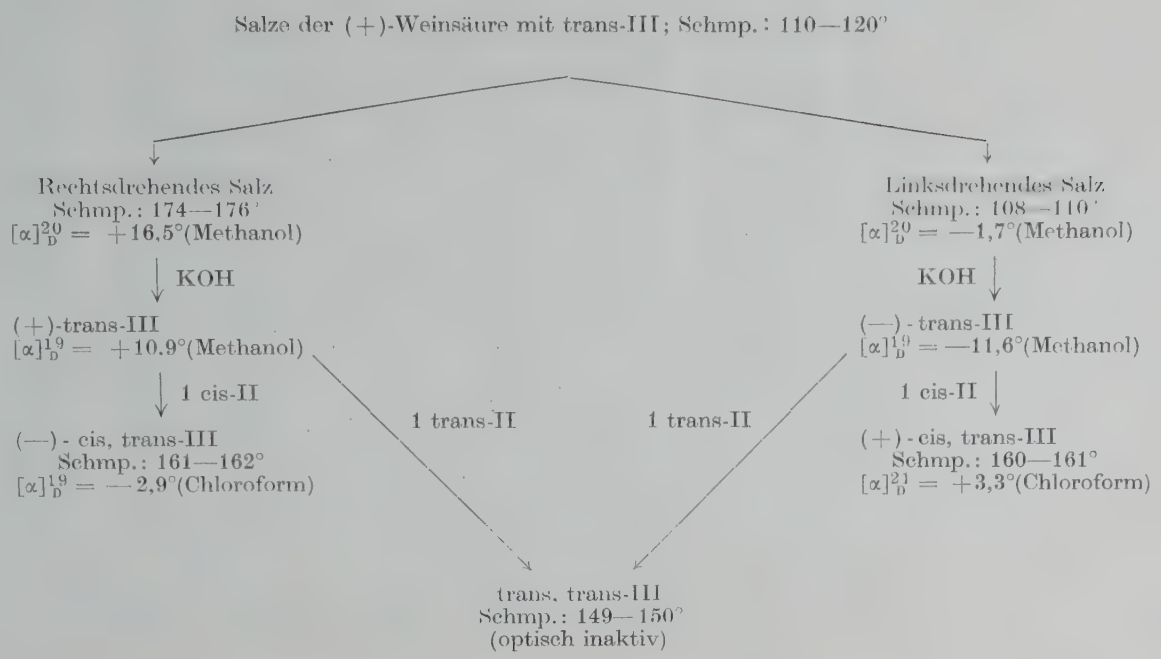
Die nach der Entdeckung der optischen Aktivität gegebene Deutung dieses Phänomens hat im Laufe der Zeit eine wesentliche Erweiterung erhalten. Während anfangs die durch entsprechende Substitution hervorgerufene Asymmetrie eines Zentralatoms im Vordergrund stand, diskutiert man heute allgemein die Asymmetrie des Gesamtmoleküls. Der am längsten bekannte und am häufigsten vorkommende Fall molekularer Asymmetrie ist der des sogen. asymmetrischen C-Atoms, eines C-Atoms mit vier energetisch verschiedenen Substituenten. Energetische Verschiedenheit der Substituenten ist auch noch gegeben, wenn zwei der vier Substituenten an einem Zentralatom geometrische Isomere, z. B. *cis-trans*-Isomere darstellen, dagegen nicht mehr, wenn zwei der Substituenten Antipoden sind, wie im Fall der Pseudoasymmetrie.

---

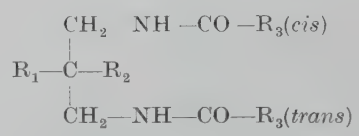
[1] 6. Mitt., Mh. Chem. **92**, 1197 (1961).
5. Mitt., Naturwiss. **48**, 500 (1961).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.


trans, trans-III
Schmp.: 149—150°
2 trans-II
Schmp.: 175—176°
cis,cis-III
2 cis-II
1 trans-II
I
1 cis-II
1 trans-II
1 cis-II
trans-III
(als Hydrogenoxalat
Schmp: 184°)
cis-III
(als Hydrogenoxalat
Schmp.: 175—176°)
1 cis-II
1 trans-II
cis, trans-III; Schmp.: 163—164°
(+)-Weinsäure


Salze der (+)-Weinsäure mit trans-III; Schmp.: 110—120°
Rechtsdrehendes Salz
Schmp.: 174—176°
$[\alpha]_D^{20}$ = +16,5°(Methanol)
KOH
(+)-trans-III
$[\alpha]_D^{19}$ = +10,9°(Methanol)
1 cis-II
(—)-cis, trans-III
Schmp.: 161—162°
$[\alpha]_D^{19}$ = —2,9°(Chloroform)
Linksdrehendes Salz
Schmp.: 108—110°
$[\alpha]_D^{20}$ = —1,7°(Methanol)
KOH
(—)-trans-III
$[\alpha]_D^{19}$ = —11,6°(Methanol)
1 cis-II
(+)-cis, trans-III
Schmp.: 160—161°
$[\alpha]_D^{21}$ = +3,3°(Chloroform)
1 trans-II
1 trans-II
trans, trans-III
Schmp.: 149—150°
(optisch inaktiv)

Seit einer Reihe von Jahren sind wir bemüht, die Spiegelbildisomerie von *cis-trans*-asymmetrischen Verbindungen nachzuweisen. Als ein geeigneter Vertreter erwies sich folgender Diamidtyp[1]:



$R_1 = C_6H_5$, CH_3 [3]
$R_2 = H$, C_3H_7 [3]
$R_3 = C_6H_5—CH=C(C_6H_5)$

der aus einem entsprechenden Diamin und konfigurationsstabilen stereoisomeren Säurechloriden erhältlich ist.

1,3-Diamino-2-phenyl-propan (I) wurde analog den für das 1,3-Diamino-propan[4] beschriebenen Verfahren mit *cis*- und *trans*-α-Phenylzimtsäurechlorid (*cis*- und *trans*-II) umgesetzt. Die nicht kristallisierenden Monoacylverbindungen (*cis*- und *trans*-III) konnten als Hydrogenoxalate charakterisiert werden.

Weiter gearbeitet wurde mit dem Hydrogenoxalat des 2-Phenyl-3-(*trans*-α-phenylcinnamoylamino)-propylamins (*trans*-III-Hydrogenoxalat). Die aus diesem mit KOH abgeschiedene Base wurde mit (+)-Weinsäure umgesetzt. Die diastereomeren Salze ließen sich durch die unterschiedliche Löslichkeit in heißem Isopropanol trennen und durch anschließende mehrmalige Kristallisation aus Methanol und Äthanol weiter reinigen. Die aus den Salzen mit KOH in Freiheit gesetzten optisch aktiven Monoacylderivate (+)-*trans*-III und (—)-*trans*-III wurden mit *cis*-II zur Reaktion gebracht. Hierbei entstanden zwei *cis-trans*-substituierte optisch aktive Verbindungen, und zwar (+)-*cis,trans*-III und (—)-*cis,trans*-III. Wenn dagegen die beiden optisch aktiven *trans*-III-Isomeren mit *trans*-II umgesetzt werden, erhielten wir, wie zu erwarten, optisch inaktive *trans,trans*-III-Präparate, die sowohl untereinander als auch mit authentischem 1,3-Bis-(*trans*-α-phenylcinnamoylamino)-2-phenyl-propan identisch waren. Dieses Ergebnis beweist gleichzeitig die Identität der beiden optisch aktiven *trans*-III-Isomeren.

Die einzelnen Umsetzungen, Schmelzpunkte und spezifischen Drehungen der optisch aktiven Verbindungen sind dem Formelschema zu entnehmen.

Die *cis-trans*-Asymmetrie und ähnliche Fälle, wie z. B. *endo-exo* und *syn-anti*-Asymmetrie bezeichnen wir intern auch als „Stereomeren-Asymmetrie".

---

[3] 8. Mitt., Z. Naturforsch. **16 b**, 704 (1961).
[4] s. 6. Mitt.[1].

Experimenteller Teil[5]

1,3-Diamino-2-phenyl-propan (I)

a) β-Phenylglutarsäuredihydrazid (Schmp. 177—178°[6]) wurde aus Benzaldehyd und Acetessigester über Benzylidendiacetessigester, Schmp. 155—156°[7], β-Phenylglutarsäure, Schmp. 140°[8], und β-Phenylglutarsäuredimethylester, Schmp. 87—88°[9], dargestellt.

b) *Curtius*-Abbau des Dihydrazids zum I-Dihydrochlorid: Ein 2 l-Weithalskolben wird in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gestellt, mit 200 ml konz. HCl und 400 g Eis beschickt und diese Mischung gerührt. Darauf werden 108 g β-Phenylglutarsäuredihydrazid hinzugegeben und mit 500 ml Äther überschichtet. Im Verlauf von 30 Min. werden 80 g $NaNO_2$, gelöst in 150 ml Wasser, aus einem Scheidetrichter, dessen Rohr bis auf den Boden des Gefäßes reicht, zugetropft. Die Temp. wird dabei unter + 3° gehalten. Im Scheidetrichter wird die Ätherphase abgetrennt, zum Trocknen auf 50 g wasserfreies $CaCl_2$ gegeben und im Eisbad weiter gekühlt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 100 ml gekühltem Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösungen vereinigt und 5 Min. im Eisbad geschüttelt. Die trockene Lsg. wird in einen 2 l-Rundkolben, der 400 ml Benzol enthält, gegeben und das $CaCl_2$ mit 50 ml Äther nachgewaschen. Der Äther wird vorsichtig auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei bereits N_2 entweicht. Wenn das Volumen nur noch etwa 400 ml beträgt, wird 30 Min. auf dem Wasserbad stärker erhitzt. Anschließend werden 200 ml konz. HCl vorsichtig zugesetzt und bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung stehen gelassen. Jetzt wird 30 Min. auf dem Wasserbad stark erhitzt und dann die Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Sobald kristalline Ausscheidungen auftreten, werden die Kolbenwände mit 50 ml Methanol gespült, dann wird zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit 100 ml Methanol aufgerührt, abgesaugt und mit Äther gewaschen: 102 g (55—59% d. Th.) I-Dihydrochlorid. Aus Äthanol-Äther umkristallisiert zeigt das Salz den Schmp. 249—251°.

c) Zur Herstellung des Diamins werden 162 g I-Dihydrochlorid in kleinen Anteilen zu einer warmen Lösung von 75 g NaOH in 25 ml Wasser gegeben. Nach dem Abkühlen wird 15mal mit je 70 ml Äther ausgeschüttelt, der Äther über NaOH getrocknet und dann abdestilliert. Das Amin wird mit wenig Na getrocknet und im Vak. destilliert: 101 g (92% d. Th.) I, $Sdp._7$ 126—127°. $n_D^{20} = 1{,}5548$, $d_4^{20} = 1{,}0236$.

Eine Probe des Diamins in Äther liefert beim Einleiten von CO_2 das *Carbonat* vom Schmp. 171—172° (unter Zers.). (Lit.[6]: Schmp. 172° unter Zers.).

Etwas Diamin wird in Äthanol gelöst und mit einer konz. äthanol. Pikrinsäurelsg. versetzt. Das ausfallende *Dipikrat* wird aus Äthanol umkristallisiert. Zersp.: 243—246° (Lit.: 247°[6], 244—246°[10]).

Mit Benzoylchlorid wird die *Dibenzoylverbindung* dargestellt, die aus Äthanol umkristallisiert wird; Schmp. 179—180° (Lit.: Schmp. 179°[6], 176—177°[10]).

---

[5] Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät nach *Kofler* bestimmt. Temperaturangaben in °C.

[6] *J. G. Jackson* und *J. Kenner*, J. Chem. Soc. [London] **1928**, 1658.

[7] *W. T. Smith*, jr. und *P. G. Kort*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1878 (1950).

[8] *D. H. Hey* und *D. H. Kohn*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 3179.

[9] *D. Vorländer* und *P. Hermann*, Ann. Chem. **320**, 83 (1902).

[10] *W. H. Davies* und *H. A. Piggott*, J. Chem. Soc. [London] **1945**, 351.

α-Phenylzimtsäurechloride (II)

cis-II[4] und *trans*-II[11] wurden nach bekannten Verfahren gewonnen.

2-Phenyl-3-(*trans*-α-phenylcinnamoylamino)-propylamin (*trans*-(-III) [als Hydrogenoxalat])

12,2 g (0,050 Mol) *trans*-II in 300 ml CH_2Cl_2 werden im Verlauf von 10 Stdn. unter Rühren zu 75 g (0,50 Mol) I in 20 ml CH_2Cl_2 getropft und 12 Stdn. stehen gelassen. Im Vak. wird bis zu 100° das Lösungsmittel abdestilliert und dann aus dem sirupösen Rückstand mit Wasser das Gemisch von Mono- und Diamid als Öl gefällt. Das Öl wird mit 60 ml n HCl kurz erwärmt und das unlösliche *trans,trans*-Diamid abgesaugt. Aus dem Filtrat wird das *trans*-III durch tropfenweisen Zusatz von konz. KOH gefällt, das Öl mehrmals mit Wasser durchgeknetet und im Vak. über P_2O_5 getrocknet. Die zähe Masse wird in wenig warmem absol. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von wasserfr. Oxalsäure in absol. Äthanol versetzt. Das ausgefallene Salz wird dreimal aus absol. Äthanol umkristallisiert. 15 g (67% d. Th.), Schmp. 184° (unter Zers.).

$C_{24}H_{24}N_2O\ (COOH)_2$ (446,5). Ber.: N 6,28. Gef. N 6,25.

Das abgesaugte *Diamid* wird zweimal aus Methanol umkristallisiert und liefert 1,8 g vom Schmp. 149°.

2-Phenyl-3-(*cis*-α-phenylcinnamoylamino)-propylamin (*cis*-III) (als Hydrogenoxalat)

5,2 g (0,0214 Mol) *cis*-II in 125 ml $CHCl_3$ werden im Verlauf von 6 Stdn. unter Rühren zu 25 g (0,167 Mol) I in 20 ml $CHCl_3$ getropft und 12 Stdn. stehen gelassen. Im Vak. bis zu 100° wird das Lösungsmittel abdestilliert und dann aus dem Rückstand mit Wasser das Gemisch von Mono- und Diamid als Öl gefällt. Das Öl wird mit 25 ml n HCl kurz erwärmt und das unlösliche *cis,cis*-Diamid abgesaugt. Aus dem Filtrat wird das *cis*-III durch tropfenweisen Zusatz von konz. KOH gefällt, das Öl mehrmals mit Wasser durchgeknetet und im Vak. über P_2O_5 getrocknet. Die spröde Masse wird in wenig absol. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von wasserfr. Oxalsäure in absol. Äthanol versetzt. Das ausgefallene Salz wird dreimal aus absol. Äthanol umkristallisiert. 6,5 g (68% d. Th.) vom Schmp. 175—176° (unter Zers.).

$C_{24}H_{24}N_2O\ (COOH)_2$ (446,5). Ber. C 69,94, H 5,87, N 6,28.
Gef. C 69,80, H 5,84, N 6,31.

Das abgesaugte *Diamid* wird zweimal aus Methanol umkristallisiert; 1,4 g, Schmp. 175°.

1,3-Bis-(*trans*-α-phenylcinnamoylamino)-2-phenyl-propan (*trans,trans*-III)

a) Darstellung aus I: 8 g (0,033 Mol) *trans*-II werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und tropfenweise innerhalb einer Stunde unter Rühren mit 1,5 g (0,01 Mol) I in 10 ml CH_2Cl_2 und 5 ml Triäthylamin versetzt. Unter Luftabschluß bleibt das Gemisch 24 Std. stehen. Anschließend wird mit Ligroin gefällt, abgesaugt und mit Ligroin gewaschen. Nach dem Trocknen wird mit heißem Wasser gewaschen, wieder getrocknet und zweimal aus Methanol umkristallisiert. 4,0 g (71% d. Th.) vom Schmp. 149—150°.

$C_{39}H_{34}N_2O_2$ (562,7). Ber.: C 83,25, H 6,09. Gef. C 83,40, H 6,11.

[11] *R. Riemschneider* und *H. Kampfer*, Mh. Chem. **90**, 521 (1959).

b) Darstellung aus trans-III: 1,2 g (0,0027 Mol) *trans*-III-Hydrogenoxalat werden in 3 ml Triäthylamin und 5 ml CH_2Cl_2 warm gelöst. Nach dem Abkühlen werden langsam 1,4 g (0,0058 Mol) *trans*-II in 6 ml CH_2Cl_2 zugesetzt. Nach 12 Stdn. wird wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. 0,75 g (50% d. Th.) vom Schmp. 149°.

1,3-Bis-(*cis*-α-phenylcinnamoylamino)-2-phenyl-propan (*cis,cis*-III)

a) Darstellung aus I: 8 g (0,033 Mol) *cis*-II werden mit 1,5 g (0,01 Mol) I wie oben angegeben umgesetzt. 4,2 g (75% d. Th.) vom Schmp. 175—176°.

$C_{39}H_{34}N_2O_2$ (562,7). Ber. N 4,98. Gef. N 4,92.

b) Darstellung aus cis-III: 1,0 g (0,0028 Mol) *cis*-III wird in 2 ml CH_2Cl_2 und 1 ml Triäthylamin gelöst und langsam 1,4 g (0,0058 Mol) *cis*-II in 4 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte analog den vorhergehenden Verbindungen. 1,0 g (63% d. Th.) vom Schmp. 175°.

1-*cis*,3-*trans*-Bis-(α-phenylcinnamoylamino)-2-phenyl-propan (*cis,trans*-III)

a) Darstellung aus trans-III: 0,6 g (0,0013 Mol) *trans*-III-Hydrogenoxalat werden in 2 ml Triäthylamin und 3 ml CH_2Cl_2 warm gelöst. Nach dem Abkühlen werden langsam 0,9 g (0,0037 Mol) *cis*-II in 3 ml CH_2Cl_2 zugesetzt. Nach 12stdg. Stehen wird wie schon beschrieben aufgearbeitet. 0,40 g (53% d. Th.) vom Schmp. 163—164°.

b) Darstellung aus cis-III: 0,5 g (0,0014 Mol) *cis*-III werden in 2 ml Benzol und 1 ml Triäthylamin gelöst. Anschließend werden 0,8 g (0,0033 Mol) *trans*-II in 3 ml Benzol langsam zugetropft. Vor der Aufarbeitung blieb die Lösung 12 Stdn. stehen. 0,45 g (57% d. Th.) vom Schmp. 163—164°.

$C_{39}H_{34}N_2O_2$ (562,7). Ber. C 83,25, H 6,09, N 4,98.
Gef. C 82,40, H 6,20, N 5,00.

Salze der (+)-Weinsäure mit *trans*-III

22,5 g (0,0505 Mol) rac. *trans*-III-Hydrogenoxalat werden in 1 l heißem Wasser gelöst, daraus mit konz. KOH das rac. *trans*-III gefällt, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 im Vak. getrocknet. Die Substanz wird in 25 ml heißem absol. Äthanol gelöst, mit 8 g (0,0533 Mol) (+)-Weinsäure in heißem absol. Äthanol versetzt und darauf die Mischung in 1,5 l Äther unter Rühren eingetropft. Nach 24stdg. Stehen im Kühlschrank wird die Fällung abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vak. über P_2O_5 getrocknet. 23,5 g vom Schmp. 110—120°.

Rechtsdrehendes Salz der (+)-Weinsäure mit *trans*-III

Das Gemisch der weinsauren Salze wird sechsmal mit je 500 ml Isopropanol 15 Min. gekocht und jeweils heiß abgesaugt. Der ungelöste Anteil wird auf dem Wasserbad von anhaftendem Isopropanol befreit und dann in sehr wenig heißem Methanol gelöst. Das nach längerem Stehen erhaltene geringe Kristallisat besteht hauptsächlich aus dem linksdrehenden Salz der Weinsäure mit *trans*-III. Die Mutterlage wird im Vak. völlig eingeengt und der Rückstand sechsmal aus 96proz. Äthanol umkristallisiert. Weiteres Um-

kristallisieren führt zu keiner beobachtbaren Veränderung der spezif. Drehung der Substanz. 6,5 g vom Schmp. 174—176°, $[\alpha]_D^0 = +16{,}5°$ (Methanol; $c = 5{,}557$).

Linksdrehendes Salz der (+)-Weinsäure mit *trans*-III

Aus den bei der Gewinnung des rechtsdrehenden Salzes anfallenden Filtraten wird das Isopropanol im Vak. abdestilliert. Der zähe Rückstand wird sechsmal aus Methanol und zweimal aus 96proz. Äthanol umkristallisiert. Weiteres Umkristallisieren führt zu keiner beobachtbaren Veränderung der spezif. Drehung der Substanz. 5,9 g vom Schmp. 108—110°. $[\alpha]_D^{20} = -1{,}7°$ (Methanol; $c = 5{,}556$).

(+)-*trans*-III

6,2 g des rechtsdrehenden Salzes von *trans*-III werden in 50 ml heißem Wasser gelöst und dann durch tropfenweisen Zusatz von konz. KOH das (+)-*trans*-III gefällt. Das zähe Öl wird mehrmals mit Wasser durchgeknetet und dann im Vak. über P_2O_5 getrocknet. 3,95 g nicht kristallisierende spröde Masse. $[\alpha]_D^{19} = +10{,}9°$ (Methanol; $c = 31{,}8$).

(—)-*trans*-III

5,6 g des linksdrehenden Salzes von *trans*-III werden wie eben beschrieben verarbeitet. 3,55 g nicht kristallisierende spröde Masse. $[\alpha]_D^{19} = -11{,}6°$ (Methanol; $c = 31{,}8$).

(−)-*cis,trans*-III

3,95 g (0,0111 Mol) (+)-*trans*-III werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 1,5 g (0,0062 Mol) *cis*-II in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 12 Stdn. wird im Vak. bei etwa 0° auf 5 ml eingeengt und 24 Std. stehen gelassen. Es wird mit Ligroin gefällt und gewaschen und anschließend getrocknet. Darauf wird der Rückstand mit 10 ml n HCl erwärmt, das *cis,trans*-Diamid abgesaugt und mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird aus Methanol umkristallisiert. 1,8 g (58% d. Th.) vom Schmp. 161—162°. $[\alpha]_D^{19} = -2{,}9°$ ($CHCl_3$; $c = 13{,}6$).

(+)-*cis,trans*-III

3,55 g (0,0100 Mol) (−)-trans-III werden in gleicher Weise wie eben beschrieben umgesetzt. 1,6 g (57% d. Th.) vom Schmp. 160—161°. $[\alpha]_D^{21} = +3{,}3°$ ($CHCl_3$; $c = 13{,}6$).

Überführung von (+)-*trans*-III in inaktives *trans,trans*-III

2,0 g (0,0056 Mol) (+)-*trans*-III werden in 5 ml CH_2Cl_2 und 5 ml Triäthylamin gelöst und mit 4 g (0,0165 Mol) *trans*-II in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 24stdg. Stehen wird mit Ligroin gefällt und wie üblich aufgearbeitet. 1,6 g (51% d. Th.) vom Schmp. 149—150°; Misch-Schmp. mit authent. *trans,trans*-III: 149—150°. Die Lösung der Substanz in $CHCl_3$ ist optisch inaktiv.

Überführung von (—)-*trans*-III in inaktives *trans,trans*-III

1,8 g (0,0050 Mol) (—)-*trans*-III werden wie vorstehend beschrieben umgesetzt und nach 12stdg. Stehen aufgearbeitet. 1,5 g (53% d. Th.) vom Schmp. 149—150°. Misch.-Schmp. mit authent. *trans,trans*-III: 149—150°. Die Lösung der Substanz in $CHCl_3$ ist optisch inaktiv.

Synthese des Isolysins und Homologer

7. Mitt. über Aminosäuren[1]

Von

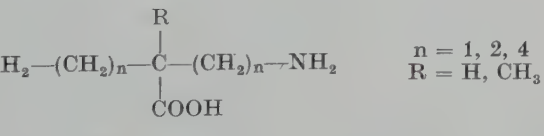
R. Riemschneider, K. Brendel und **K. Preuß**[2]

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem, Lehrstuhl für Biochemie.

(Eingegangen am 28. Juli 1961)

Es wird über die Synthese des Isolysins und homologer Diaminomonocarbonsäuren (Vorstufen) berichtet.

Die bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Aminosäuren vom Typ I (beide NH_2-Gruppen gleich weit von der COOH-Gruppe entfernt) interessieren uns sowohl im Rahmen von Arbeiten über unphysiologische Aminosäuren, z. B. das Isolysin, als auch im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die *cis-trans*-Asymmetrie[4, 5].



I[3]

Geeignete Vorstufen von I sind V und VIII, die man auf folgenden Wegen erhält.

---

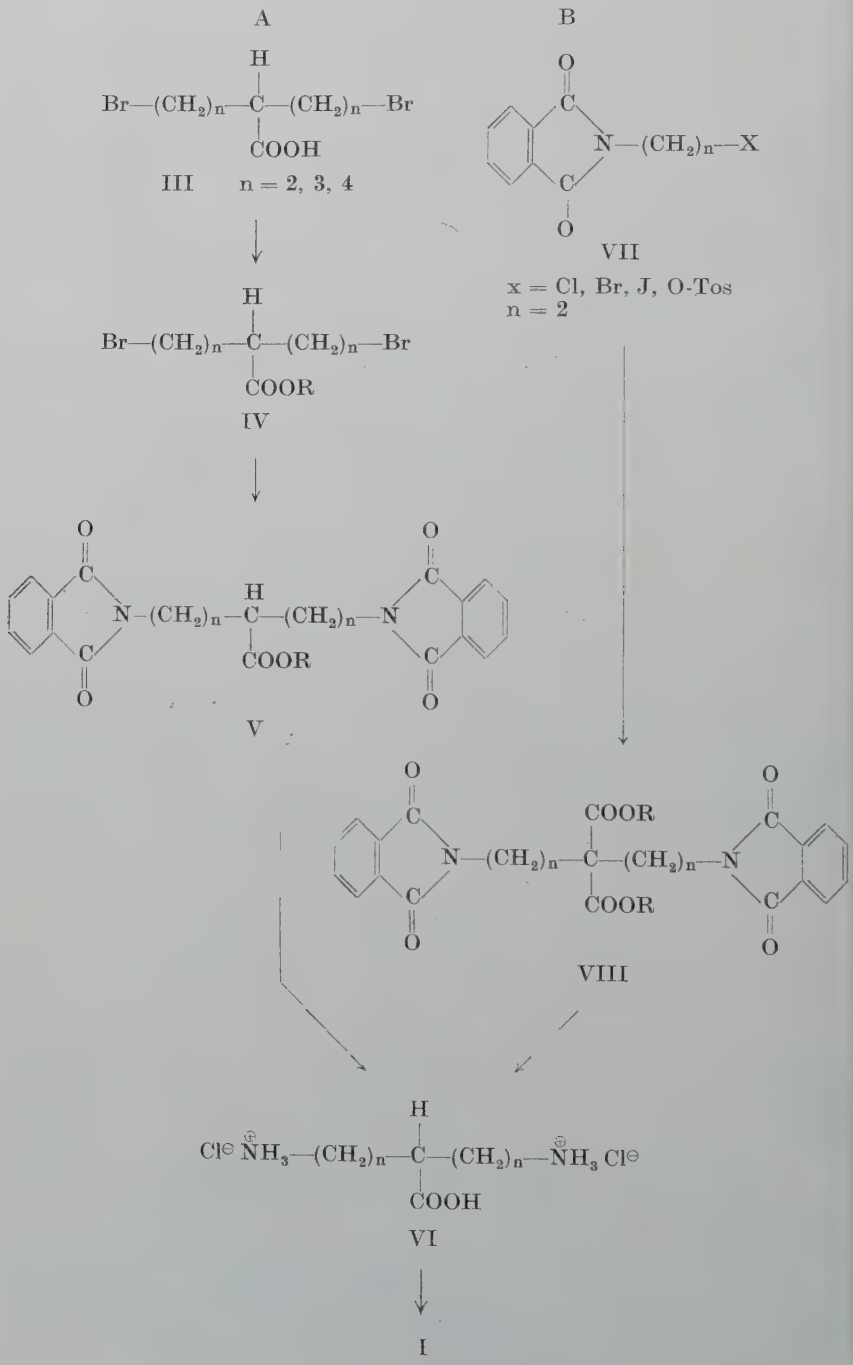
[1] 5. und 6. Mitt., Z. Naturforschung **16 b**, 142, 704 (1961).

[2] Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] Vgl. auch *A. Reissert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2140 (1893).

[4] *R. Riemschneider, S. Brenneke, D. Helm, H. Kampfer, O. Matzer, H. D. Otto* und *K. D. Schneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **89**, 155, 2713 (1956); Mh. Chem. **88**, 1099 (1957); **90**, 518 (1959).

[5] Naturwiss. **48**, 500 (1961); Mh. Chem. **92**, 1227 (1961).


A
B
III
n = 2, 3, 4
VII
x = Cl, Br, J, O-Tos
n = 2
IV
V
VIII
VI
I

Zu A. *Synthese von Bis-(ω-phthalimido-alkyl)-essigestern*

Aus den in der Literatur beschriebenen Bis-[ω-äthoxy-alkyl]-essigsäuren (II)[6] erhielten wir durch Umsetzung mit 66proz. HBr im Bombenrohr bei 100° Verbindungen des Typs III (n = 2, 3, 4). Die Dibromsäuren wurden in zwei Fällen (n = 2, 4) als Rohprodukte weiterverarbeitet, da sie nicht kristallisierten und sich bei der Vakuumdestillation zersetzten; die 1,7-Dibromheptanmonocarbonsäure-(4) (III; n = 3) konnte durch Umkristallisation gereinigt und charakterisiert werden. Aus den über die Säurechloride von III erhaltenen Äthylestern (IV) erhielten wir mit Phthalimidkalium durch Kochen am Rückfluß in Dimethylformamid die Bis-[ω-diphthalimido-alkyl]-essigsäureäthylester (V; n = 2, 3, 4). Es gelang nicht, III mit n = 1 (β,β-Dibromisobuttersäure) sowie β,β-Dibrompivalinsäure in die entsprechenden Verbindungen vom Typ I zu überführen.

Zu B: *Synthese von Bis-(ω-phthalimido-alkyl)-malonestern*

Die Problematik der Synthese von Bis-[ω-phthalimido-alkyl]-malonestern (VIII) lag in den schon früher beschriebenen Reaktionen der Phthalimido-alkylhalogenide mit Alkali zu Phthalamidsäuren und Phthalamidestern[7]. Die Malonestersynthese in ihrer normalen Ausführung in Äthanol erwies sich ebenso wie die in xylolischer Suspension als ungeeignet; desgleichen führte die *Lund*sche Methodik[8] nicht zum Ziel. Unbrauchbar als Reaktionspartner der Natriummalonester sowohl als auch der Magnesiummalonester waren Jodid und Tosylat wegen der bevorzugten Nebenreaktion. Chlorid war zu reaktionsträge. Recht gute Erfolge hatten wir mit dem Phthalimidoäthylbromid in Dioxan als Lösungsmittel. Die Malonestersynthese wurde in zwei Stufen durchgeführt und verlief über beide Stufen mit einer Gesamtausbeute von durchschnittlich 30%.

Aus den beiden Vorstufen V und VIII lassen sich durch energische Hydrolyse mit konz. HCl über die Hydrochloride (VI) die Aminosäuren vom Typ I synthetisieren.

Durch Hydrolyse von VIII erhielten wir über VI das Isolysin (I; n = 2, R = H), das uns in erster Linie interessierte. Im Chromatogramm zeigte das Isolysin R_f-Werte, die sehr nahe bei denen des Lysins lagen. o-Diacetylbenzol und 1,2,3-Triacetyl-benzol bilden mit den beiden Aminosäuren unterschiedliche, Ninhydrin und o-Diacetylcyclohexen gleichartige Färbungen[9].

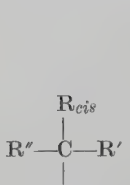
[6] *M. H. Palomaa, R. Janson* und *A. Kenetti*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3299 (1902); **64**, 797, 1606 (1931).

[7] *S. Gabriel* und *W. E. Lauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 87 (1890); **38**, 633, 2397 (1905).

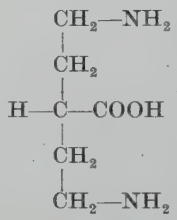
[8] *H. Lund*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 935 (1934).

[9] *R. Riemschneider, C. Weygand, B. Diedrich* und *K. Preuss*, Gazz. chim. Ital. **77**, 607 (1947); Mh. Chem. **86**, 201, 690 (1955), **90**, 924 (1959); Naturwiss. **47**, 279 (1960).

Versuche zum Nachweis der Spiegelbildisomerie von Verbindungen des Typs IX (einer Verbindung mit zwei geometrisch isomeren Substituenten am Zentralatom), ausgehend von Isolysin durch stufenweise Umsetzung mit geeigneten Säurechloriden zu IX a, wurden zugunsten einfacherer Versuche[5] abgebrochen.

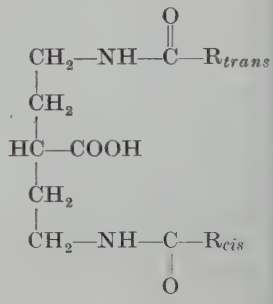


IX



Isolysin

(I; n = 2, R = H)



IX a

Experimenteller Teil

1,5-Dibrom-pentanmonocarbonsäure-(3) (III; n = 2).

Aus 2-Äthoxyäthylmalonsäurediäthylester vom Sdp.$_{15}$: 134—136° wurde über 1,5-Diäthoxy-pentandicarbonsäure-(3,3)-diäthylester vom Sdp.$_{0,4}$: 122—124° und 1,5-Diäthoxy-pentandicarbonsäure-(3,3) die 1,5-Diäthoxy-pentanmonocarbonsäure-(3) vom Sdp.$_{0,4}$: 131—132° dargestellt[6].

$C_{10}H_{20}O_4$ (204,3). Ber. C 58,7, H 9,85. Gef. C 57,9, H 10,0.

3 g Säure wurden mit 20 ml 66proz. HBr 3 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion hatten sich im Rohr zwei Schichten gebildet. Die wäßrige Schicht wurde nach Abtrennung des Öles mit viel Wasser verdünnt und dreimal ausgeäthert. Nach Vereinigung der äther. Auszüge mit dem Öl wurde die Ätherlösung je zweimal mit $NaHCO_3$ und mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers hinterblieben 2 g (49,8%) eines dunkelgelben Öles, welches ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wurde.

Analog wurden dargestellt:

1,7-Dibrom-heptanmonocarbonsäure-(4) (III; n = 3).

Aus 3-Äthoxy-propylmalonsäurediäthylester vom Sdp.$_{22}$: 157—158° über 1,7-Diäthoxy-heptandicarbonsäure-(4,4)-diäthylester vom Sdp.$_{0,3-0,4}$: 148—150° und 1,7-Diäthoxy-heptandicarbonsäure-(4,4) vom Schmp. 59—61° die 1,7-Diäthoxy-heptanmonocarbonsäure-(4) vom Sdp.$_{0,10-0,15}$: 126—128°.

$C_{12}H_{24}O_4$ (232,3). Ber. C 62,1, H 10,40. Gef. C 63,5, H 11,0.

Aus 5 g Säure erhielten wir 3 g (46,2%) der 1,7-Dibromsäure vom Schmp. 32—34° (aus Petroläther).

$C_8H_{14}Br_2O_2$ (302,02). Ber. Br 52,9. Gef. Br 53,1.

1,9-Dibrom-nonancarbonsäure-(5) (III; n = 4).

Aus 4-Äthoxy-butylmalonsäurediäthylester vom $Sdp._{2-4}$: 127—129° über 1,9-Diäthoxy-nonandicarbonsäure-(5,5)-diäthylester vom $Sdp._{0,8}$: 165—175° und 1,9-Diäthoxy-nonandicarbonsäure-(5,5) vom Schmp.: 85—87° die 1,9-Diäthoxy-nonanmonocarbonsäure-(5) vom $Sdp._{0,2}$: 166—167°.

$C_{14}H_{28}O_4$ (260,36). Ber. C 64,6, H 10,84. Gef. C 64,1, H 10,9[6].

Aus 5 g Säure erhielten wir 5,5 g (86,7%) der 1,9-Dibromsäure.

$C_{10}H_{18}Br_2O_2$ (330,08). Ber. Br 48,4. Gef. Br 47,9.

Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

1,5-Dibrom-pentanmonocarbonsäureäthylester-(3) (IV; n = 2).

Zu 4 g roher 1,5-Dibrom-pentancarbonsäure-(3) wurde im Überschuß Thionylchlorid getropft und 1 Stde. auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Überschüssiges $SOCl_2$ wurde im Vak. abgezogen, der Rückstand zweimal mit je ca. 20 ml absol. Äther versetzt und im Vak. wieder abgezogen, um das $SOCl_2$ möglichst restlos zu entfernen. Das erhaltene rohe Säurechlorid wurde mit 30 ml absol. Äthanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Alkohols im Vak. hinterblieb ein dunkelgelbes Öl, welches nicht weiter gereinigt wurde: 3 g.

Analog wurden dargestellt:

1,7-Dibrom-heptancarbonsäureäthylester-(4) (IV; n = 3) aus 14 g roher 1,7-Dibrom-heptancarbonsäure-(4). Nach Destillation resultierten 11 g (72,3%) einer farblosen Flüssigkeit vom $Sdp._{0,4-0,5}$: 135—142°.

1,9-Dibrom-nonancarbonsäureäthylester-(5) (IV; n = 4) aus 3,5 g roher 1,9-Dibrom-nonancarbonsäure-(5). Rohausb. 4,5 g. Die Verbindung wurde nicht weiter gereinigt.

1,5-Diphthalimido-pentancarbonsäureäthylester-(3) (V; n = 2)

3 g des rohen 1,5-Dibrom-pentancarbonsäureäthylesters-(3) wurden zusammen mit 4 g frisch bereitetem Phthalimidkalium (kleiner Überschuß) in 15 ml wasserfr. $(CH_3)_2N \cdot CHO$ 5 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad bei 170—190° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt in ca. 200 ml kalten Wassers gegossen, wobei der Phthalimidoester in schmieriger Form ausfiel. Daneben bildete sich eine gallertartige Masse (Diese Erscheinung wurde bei der Darstellung der anderen Phthalimidoester nicht beobachtet). Die gesamte Masse wurde mit Essigester ausgeschüttelt und die Essigester-Schicht von nebenher angefallenen unlöslichen Produkten abfiltriert. Die wäßrige Schicht wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt, wobei sich in Lösung gegangener Essigester wieder abschied. Nach viermaligem Ausschütteln der wäßrigen Schicht mit Essigester wurden sämtliche Essigesterauszüge vereinigt, noch zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillation des Essigesters im Vak. und viermaliger Umkristallisation des hinterbliebenen Rückstandes aus absol. Äthanol wurde 1 g (15,8%) leicht gelblich-bräunlicher Kristalle vom Schmp.: 151—154° erhalten.

$C_{24}H_{22}N_2O_6$ (434,43). Ber. C 66,4, H 5,11, N 6,45.
Gef. C 66,7, H 5,3 , N 7,0.

1,7-Diphthalimido-heptancarbonsäureäthylester-(4) (V; n = 3).

8,2 g des gereinigten 1,7-Dibrom-heptancarbonsäureäthylesters-(4) wurden zusammen mit 9,2 g frisch bereitetem Phthalimidkalium in 30 ml wasserfr. Dimethylformamid 5 Stdn. im Ölbad bei 170—190° unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in kaltes Wasser gegossen und die Suspension viermal mit Essigester ausgeschüttelt. Die Essigesterlösung wurde dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Essigester im Vak. abgezogen. Nach dreimaliger Umkristallisation des hinterbliebenen Rückstandes aus absol. Äthanol wurden 8,5 g fast farbloser Kristalle vom Schmp.: 113—114° erhalten.

$C_{26}H_{26}N_2O_6$ (462,48). Ber. C 67,5, H 5,66, N 6,05.
Gef. C 67,6, H 5,7, N 6,5.

1,9-Diphthalimido-nonancarbonsäureäthylester-(5) (V; n = 4) aus 4,5 g des rohen 1,9-Dibrom-nonancarbonsäureäthylesters-(5) mit 4,7 g Phthalimidkalium in 20 ml Dimethylformamid. Nach etwas veränderter Aufarbeitung wurden farblose Kristalle vom Schmp.: 74—86° erhalten.

$C_{28}H_{30}O_6N_2$ (490,54). Ber. C 68,5, H 6,16, N 5,71.
Gef. C 68,0, H 6,1, N 5,7.

Phthalimidoäthyl-malonsäurediäthylester.

4 g Na wurden in 40 ml Methanol gelöst und nach dem Abkühlen mit 55 g Malonester versetzt. Danach wurde das Methanol im Vak. bei ca. 50° abgezogen und allmählich durch absol. Dioxan verdrängt (Zugabe von 200 ml absol. Dioxan in 4 Portionen). Nach Zugabe von 50 g Phthalimidoäthylbromid vom Schmp.: 82°, in 100 ml absol. Dioxan gelöst, wurde 5 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt anschließend in Eiswasser gegossen. Die wäßrige Lösung wurde mit Essigester ausgeschüttelt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Essigesters im Vak. ging die Verbindung bei 190° und 0,1 mm Hg über (Ausb. 45%). In einem Parallelversuch bei Verwendung eines höheren Vak.: 60%. Schmp.: 45° aus Petroläther[10].

$C_{17}H_{19}NO_6$ (333,27). Ber. N 4,2. Gef. N 4,4.

Bis-(ω-phthalimido-äthyl)-malonsäurediäthylester (VIII).

Der erhaltene Ester wurde zu einer wie oben aus der berechneten Menge Na hergestellten Natriummethylat-Lösung gegeben, das Methanol durch absol. Dioxan verdrängt und eine Lösung von 30 g Phthalimidoäthylbromid in 100 ml absol. Dioxan hinzugefügt. Danach wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und dann das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äthanol aufgenommen. VIII vom Schmp.: 160° kristallisierte aus der Lösung aus. Die Ausbeute ist abhängig von der Reinheit der Ausgangsprodukte und liegt im günstigsten Falle bei 50%.

$C_{27}H_{26}N_2O_8$ (506,52). Ber. C 64,0, H 5,17, N 5,55.
Gef. C 63,8, H 4,6, N 5,8.

[10] *W. Aschan*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3692 (1890); **24**, 2449 (1891).

1,5-Diamino-pentancarbonsäure-(3) (Isolysin, I; n = 2, R = H).

5 g Bis-(ω-phthalimidoäthyl)-malonester (VIII) wurden mit 25 ml konz. HCl im Bombenrohr 4 Stdn. auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des abgekühlten Rohres entwichen CO_2 und Äthylchlorid unter ziemlichem Druck. Der entstandene Kristallbrei wurde filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung im Vak. eingedampft, der Rückstand mehrfach mit Äthanol versetzt und dieses wieder abgezogen. Das übrigbleibende Dihydrochlorid ist hygroskopisch und nur schwer kristallin zu erhalten. Daraus kann entweder mit Hilfe eines basischen Ionenaustauschers, Merck Nr. III, oder aber auf folgende Weise die freie Aminosäure gewonnen werden[3,10]: Die wäßrige Lösung des Dihydrochlorids wurde im Überschuß mit Ag_2O versetzt und anschließend filtriert. Durch Einleiten von H_2S wurde das entstandene Silbersalz zerlegt, und nach abermaligem Filtrieren wurde eine Lösung der freien Aminosäure erhalten. Nach Eindampfen der Lösung, mehrfachem Versetzen und Abziehen mit Alkohol wurde die Aminosäure in glasig amorpher Form erhalten.

Chromatographischer Vergleich von Lysin und Isolysin

1. *Kreis-Chromatogramm:*

Lösungsmittel: n/20 NH_4OOCH [11] Papier: Carboxylpapier I (Schleicher & Schüll): Lysin: R_f 0,82 Isolysin: R_f 0,83

Entwickler: Die unten aufgeführten Carbonylverbindungen.

2. *Kreis-Chromatogramm:*

Lösungsmittel: n/20 NH_4OOCH [11]. Papier: Carboxylpapier II (Schleicher & Schüll): Lysin: R_f 0,74 Isolysin: R_f 0,76

Entwickler: Die unten aufgeführten Carbonylverbindungen.

Färbungen von Lysin und Isolysin mit o-Carbonylverbindungen

Färbung mit	Lysin		Isolysin	
	nach 1 Stde.	200 Stdn.	1 Stde.	200 Stdn.
o-Diacetylbenzol	rotviolett	braunviolett	violett	blauviolett
vic. Triacetylbenzol	hellgrün	olivgrün	hellblau	blaugrau
o-Diacetylcyclohexen	violett	rotviolett	violett	rotviolett
Ninhydrin	rotviolett	gelb	rotviolett	gelb

[11] *Th. Wieland* und *A. Berg*, Angew. Chem. **64**, 418 (1952); Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 540 (1944).

Über die Substitution von 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin in Stellung 1, 1. Mitt.

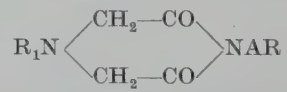
Von

O. Hromatka und **H. Schramek**

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 19. September 1961)

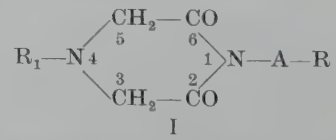
Es wird über die Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel



berichtet, in der A = $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_n-O-$, $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2-$ und R = Phenyl, Naphthyl, Dibenzylmethyl bedeuten. Als cyclische Säureimide sind die Verbindungen, besonders im alkalischen Gebiet, leicht hydrolysierbar. Diesem Verhalten haben die Synthesen aus 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin und Halogenverbindungen der allgemeinen Formel Hal AR besonders Rechnung zu tragen.

Die Chemie der Piperazinderivate wurde in den letzten beiden Jahrzehnten außerordentlich intensiv bearbeitet, weil zahlreiche Vertreter interessante pharmakodynamische Wirkungen aufwiesen oder als Heilmittel gegen Wurminfektionen eingesetzt wurden.

Wir interessierten uns besonders für die in Stellung 1 substituierten 2,6-Dioxopiperazine der allgemeinen Formel I.



I

Der Grundkörper der Reihe, das 2,6-Dioxo-piperazin bzw. das cyclische Säureimid der Imino-diessigsäure ($R_1 = AR = H$) wurde erstmals von *Jongkees*[1] erhalten.

[1] *W. J. A. Jongkees*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**, 305 (1908).

Schon früher war beim Erhitzen von Anilin mit Halogenacetamiden die 4-Phenylverbindung gewonnen worden[2]. Weitere Bearbeitung erfuhr das Gebiet durch *Franchimont*[3, 4] und *Dubsky*[5–7]. Nach einer längeren Pause wurde 2,6-Dioxopiperazin 1948 von *Dunn* und Mitarbeitern[8] wieder bearbeitet. 1953 beschrieben *Chase* und *Downes*[9] eine sehr einfache und gute Darstellungsmethode für 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin durch Kondensation von Methyliminodiessigsäure mit Harnstoff, also nach einer Methode, die für die Herstellung von Phthalimid[10] und Camphersäureimid[11] seit langem bekannt, von *Cherbuliez* und *Landolt*[12] ausführlich diskutiert wurde. Die Synthese von *Chase* und *Downes*, die sich nach unserer Feststellung auch auf die Homologen (R_1 = Äthyl oder Benzyl) übertragen und leicht in größeren Ansätzen durchführen läßt, liefert somit ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für weitere Synthesen.

Arbeiten, die sich mit ähnlichen Verbindungen befassen, sind in der Patentliteratur zu finden. So wurden 3-Amino-alkyl-2,6-dioxo-piperidine mit weiteren Substituenten in Stellung 3[13] und ähnliche Verbindungen ohne basische Seitenkette, die jedoch in Stellung 1 durch Methyl, Propyl und Benzyl substituiert waren[14], beschrieben. In Stellung 3 substituierte 2,6-Dioxo-piperidine erwähnt die Firma *Ciba*[15], die sich auch mit Derivaten des 2,5-Dioxo-pyrrolidins[16, 17] beschäftigte. Über Succinimidverbindungen arbeitete auch die Firma *Parke, Davis & Co.*[18].

Dagegen sind uns über Derivate des 2,6-Dioxopiperazins selbst nur wenige Arbeiten bekannt geworden, so die Herstellung von 4-Acyl-3,3-dimethyl-

---

[2] *C. A. Bischoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1809 (1889); **30**, 2312 (1897).

[3] *A. P. N. Franchimont* und *J. V. Dubsky*, Chem. Zbl. **1912** II, 1428.

[4] *A. P. N. Franchimont* und *J. V. Dubsky*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**, 96 (1916).

[5] *J. V. Dubsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1037, 1045 (1916).

[6] *J. V. Dubsky* und *F. Blumer*, Ber. dtsch chem. Ges. **52**, 221 (1919).

[7] *J. V. Dubsky* und *J. Trtilek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1497 (1933).

[8] *G. E. Dunn, J. C. McKenzie* und *G. F. Wright*, Chem. Abstr. **42**, 4919 a (1948).

[9] *B. H. Chase* und *A. M. Downes*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 3874.

[10] *A. Piutti*, Gazz. chim. ital. **12**, 169 (1882).

[11] *J. Guareschi*, Bull. soc. chim. France **49**, 299 (1888).

[12] *E. Cherbuliez* und *F. Landolt*, Helv. Chim. Acta **29**, 1315, 1438 (1946).

[13] *K. Hoffmann* und *E. Tagmann* (Ciba Pharmaceutical Products Inc.) US Pat. 2 664 424 (1953); Chem. Abstr. **49**, 10382 c (1955).

[14] *K. Hoffmann* und *E. Tagmann* (Ciba Pharmaceutical Products Inc.) US Pat. 2 673 205 (1954); Chem. Abstr. **49**, 6318 d (1955).

[15] Ciba Ltd., Brit. Pat. 720 198 (1954); Chem. Abstr. **50**, 5771 c (1956).

[16] *K. Hoffmann* und *E. Surey* (Ciba Pharmaceutical Products Inc.), US Pat. 2 727 897 (1955); Chem. Abstr. **50**, 13998 c (1956).

[17] Ciba Ltd., Schw. Pat. 303 078 (1955); Chem. Abstr. **51**, 2051 a (1957).

[18] Parke, Davis & Co, Brit. Pat. 725 812, 725 945, 726 069 und 726 837; Chem. Abstr. **50**, 5022 d (1956).

2,6-dioxopiperazinen[19], und die Synthese von 4-Acyl-3-phenyl-2,6-dioxo-piperazinen[20]. *Safir* beschäftigte sich weiterhin mit 3-Methyl-5-phenyl-2,6-dioxo-piperazinen[21] und mit 3-Äthyl-5-phenyl-2,6-dioxo-piperazinen[22].

In allen Arbeiten von *Safir* und Mitarbeitern wurde demnach das basische, sekundäre N-Atom des Piperazinringes substituiert und es wurden nur einige Beispiele für eine Methylierung des Säureimid-Stickstoffes mit Methyljodid angeführt. Dies gilt auch für die Herstellung von 4-(3,4-Dimethoxy-phenäthyl)-2,6-dioxo-piperazin[23].

Wir waren uns natürlich bei Beginn dieser Untersuchungen der Tatsache bewußt, daß Verbindungen der allgemeinen Formel I als cyclische Dicarbonsäureimide leicht einer hydrolytischen Spaltung unterliegen können. Abgesehen von frühen Untersuchungen auf diesem Gebiete wurde die Verseifung des Succinimids quantitativ von *Sircar*[24], der auch Glutarimide einbezog, von *Hückel*[25] und von *v. Euler*[26] untersucht.

Uns interessierte die durch Formel I bezeichnete Verbindungsgruppe gerade wegen der zu erwartenden Hydrolysierbarkeit in pharmakologischer Richtung und wir versuchten daher, durch Umsetzung von 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin mit verschiedenen Halogeniden zu Verbindungen zu gelangen, in denen die Gruppe A und R der allgemeinen Formel I folgende Bedeutung haben:

A = $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_n-O-$, $-CH_2 . CH_2 . O . CH_2-$;
R = Phenyl, Naphthyl und Dibenzylmethyl.

Dementsprechend wurde 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin mit folgenden Gruppen reaktionsfähiger Halogenide umgesetzt:

I. ω-Phenyl-alkylhalogenide
II. 1-Brommethyl-naphthalin
III. β,β-Dibenzyl-äthylhalogenid
IV. (ω-Halogeno-alkyl)-phenyl-äther
V. (β-Chloräthyl)-benzyl-äther
VI. (β-Chloräthyl)-naphthyl-äther

---

[19] *S. R. Safir* und *J. J. Hlavka* (Amer. Cyanamid Co.), US Pat. 2 750 383 (1956); Chem. Abstr. **51**, 1307 c (1957).

[20] *S. R. Safir, J. J. Hlavka* und *J. H. Williams* (Amer. Cyanamid Co.), US Pat. 2 763 652 (1956); Chem. Abstr. **51**, 3675 i (1957).

[21] *S. R. Safir* und *J. J. Hlavka* (Amer. Cyanamid Co.), US Pat. 2 762 804 (1956); Chem. Abstr. **51**, 5130 c (1957).

[22] *S. R. Safir* und *J. J. Hlavka* (Amer. Cyanamid Co.), US Pat. 2 762 805 (1956); Chem. Abstr. **51**, 5130 h (1957).

[23] *D. K. de Jongh, A. Kraaijeveld, G. C. van Leeuwan* und *J. F. Michels*, (N. V. Nederland'sche Combinatie voor Chem. Industrie) Brit. Pat. 855 379 (1960); Chem. Abstr. **55**, 16 577 g (1961).

[24] *S. S. G. Sircar*, J. Chem. Soc. [London] **1927**, 600, 1252.

[25] *W. Hückel* und *H. Müller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1981 (1931).

[26] *H. v. Euler* und *A. Ölander*, Z. physik. Chem. (A) **137**, 393 (1928).

Zum Studium der Kondensationsreaktion haben wir in einzelnen Fällen, so besonders bei der Umsetzung von 4-Methyl-2,6-dioxopiperazin mit Benzylchlorid und β-Phenyläthylhalogenid die Reaktionsbedingungen variiert und können aus diesen Versuchen folgende allgemeine Richtlinien ableiten:

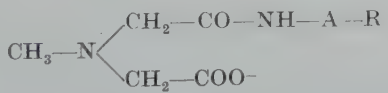
1. Die Reaktion geht bei reaktionsfähigem Halogen leichter und mit besseren Ausbeuten vor sich. Dies wird in Parallelversuchen mit β-Phenyläthylchlorid und β-Phenyläthylbromid gezeigt. Außer der Reaktionsfähigkeit des Halogens ist aber der sterische Aufbau des Substituenten für die Ausbeute und Eigenschaften der Reaktionsprodukte von großem Einfluß.

2. Als Kondensationsmittel bewährt sich fein gepulvertes, geglühtes K_2CO_3 am besten. Das Fortschreiten der Reaktion kann durch die CO_2-Entwicklung beobachtet werden. Die Verwendung von $NaNH_2$ unter Bildung des Natriumsalzes des 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazins gab keine befriedigenden Ausbeuten.

3. Im allgemeinen wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet, seltener Benzol oder Xylol. Diese Lösungsmittel wurden immer sorgfältig getrocknet. Absol. Äthanol erwies sich wegen der bei alkalischer Lösung eintretenden Solvolyse als ungeeignet.

4. Bezogen auf ein Mol eingesetztes Halogenid wurden 1,1 bis 1,3 Mole 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin und 0,5 bis 2,0 Mole K_2CO_3 verwendet. Innerhalb dieser untersuchten Grenzen ist die Variation der Mengenverhältnisse gegenüber anderen Einflüssen von geringer Bedeutung.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte in der Regel durch Ausschütteln mit Wasser zur Entfernung anorganischer Salze und von überschüssigem 4-Methyl-2,6-dioxopiperazin. Anschließend wurde oftmals mit geringen Mengen sehr verd. HCl extrahiert. Die nicht umgesetzte Halogenverbindung bleibt in der organischen Phase. In schwach saurer Lösung sind die gebildeten Säureimide verhältnismäßig stabil, doch ist rasches Arbeiten bei tiefer Temperatur angezeigt. Hingegen tritt im alkalisch-wäßrigen Medium eine sehr rasche Hydrolyse der Säureimidgruppe ein und die primär ausgefällten Reaktionsprodukte gehen nach kurzer Zeit in die meist wasserlöslichen Anionen (II)



II

über. Daher muß in der Kälte unter gleichzeitigem Schütteln mit viel Äther auf einen gerade ausreichenden pH-Wert alkalisiert und die erhaltene Ätherlösung schnell getrocknet werden.

In einzelnen Fällen konnte die oben beschriebene und kurz als saure Extraktion bezeichnete Methode, die trotz der Vorsichtsmaßnahmen mit Ausbeuteverlusten verbunden ist, vermieden werden, wenn es möglich war, im Eindampfrückstand des von anorganischen Salzen befreiten Reaktionsgemisches die Endprodukte durch Umkristallisieren oder Destillation im Hochvakuum zu reinigen, oder wenn das Reaktionsprodukt bereits aus der Toluollösung auskristallisierte. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Hier wird jeweils die aus einer Reihe von Versuchen abgeleitete günstigste Arbeitsweise beschrieben, weshalb auch auf eine tabellarische Darstellung der Versuchsergebnisse verzichtet wurde. Nähere Einzelheiten können aus der Dissertation von *H. Schramek*[27] entnommen werden.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Schmelzpunkte im *Kofler*-Apparat bestimmt und sind korrigiert. Die Ausbeuten (% d. Th.) sind jeweils auf die Halogenverbindung bezogen.

4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin (MDOP)

35,3 g Methyliminodiessigsäure und 15,1 g Harnstoff wurden gemeinsam gepulvert und in einem 250 ml-Säbelkolben im Luftbad vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, wobei starke Gasentwicklung auftrat. Bei einer Luftbadtemp. von 160—170° war die Gasentwicklung nach 1,5 Stdn. beendet. Nun wurde der Kolbeninhalt bei 12 Torr in die gekühlte Vorlage sublimiert und im weiteren Verlauf destilliert. Das Destillat erstarrte beim Kühlen und betrug 21,2 g (68,6% d. Th.). Schmp. 99—100°, nach Umkristallisieren aus n-Propanol 103—104°.

4-Äthyl-2,6-dioxo-piperazin

Aus 10,0 g Äthyliminodiessigsäure und 3,9 g Harnstoff wurden bei analoger Arbeitsweise, jedoch Destillation bei 10^{-3} Torr, 3,8 g (43,2% d. Th.) Nadeln vom Schmp. 64—69° erhalten. Durch Extraktion des verkohlten Kolbenrückstandes mit Äther wurden weitere 0,9 g (10,2% d. Th.) gewonnen. Durch Umkristallisation beider Fraktionen aus Äther und Petroläther (Sdp. 60—70°) wurde der Schmp. auf 76—77° erhöht. Zur Analyse wurde 5 Stdn. bei 35° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_6H_{10}N_2O_2$. Ber. C 50,69, H 7,09, N 19,71.
Gef. C 51,01, H 7,14, N 19,74.

Pikrat: Mit Pikrinsäure in Äthanol. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol: gelbe Kristalle vom Zersp. 216,5—218°.

$C_6H_{10}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (4,5 Stdn. bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 38,82, H 3,53, N 18,86. Gef. C 38,88, H 3,67, N 18,83.

[27] *H. Schramek*, Dissertation, Philos. Fakultät d. Univ. Wien, 1957.

4-Benzyl-2,6-dioxo-piperazin

8,0 g Benzyliminodiessigsäure und 2,2 g Harnstoff wurden 1 Stde. bei 160° (Luftbadtemp.) geschmolzen und anschließend bei 1,5—2 Torr mit freier Flamme überdestilliert. 6,2 g (85,0% d. Th.) krist. Destillat wurden zweimal aus Wasser unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert und zur Analyse 8 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet. Schmp. 105—106°.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 64,69, H 5,92, N 13,72.
Gef. C 64,79, H 5,89, N 13,82.

1-Benzyl-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

2,4 g MDOP, 2,0 g Benzylchlorid, 2,2 g K_2CO_3 und 10,0 ml Toluol wurden 7 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten waren über den anorganischen Salzen gelbe Kristalle ausgefallen. Es wurde abgesaugt und der Rückstand mit 50 ml Wasser digeriert, um Salze und nicht umgesetztes MDOP zu entfernen. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol wurden 0,8 g (23,2% d. Th.) vom Schmp. 165,5—166,5° erhalten.

$C_{12}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 66,03, H 6,47, N 12,84.
Gef. C 66,28, H 6,47, N 12,80.

Hydrochlorid: Die Base wurde in absol. Äthanol mit absol. äthanol. HCl versetzt und die Fällung mit absol. Äther vervollständigt. Zweimal aus absol. Äthanol mit nachfolgendem Ätherzusatz umkristallisiert. Schmp. 215,5—216,5°.

$C_{12}H_{14}N_2O_2$. HCl (3 Stdn. bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 56,58, H 5,94, Cl 13,92. Gef. C 56,62, H 5,95, Cl 14,02.

1-β-Phenyläthyl-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

0,9 g MDOP, 1,0 g β-Phenyläthylbromid, 1,3 g K_2CO_3 und 10 ml Toluol wurden 13 Stdn. bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen der anorg. Salze und Waschen mit Äther wurde das Filtrat im Vak. eingedampft und der krist. Rückstand aus Petroläther (40—60°) umkristallisiert. Ausb. 1,0 g (76,2% d. Th.). Schmp. 90—91°.

Die Verbindung läßt sich im Kugelrohr bei 110—120° Luftbadtemp. und 10^{-3} Torr unzersetzt sublimieren bzw. destillieren.

$C_{13}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 67,22, H 6,94, N 12,06.
Gef. C 67,41, H 7,01, N 12,05.

Hydrochlorid: Zersp. 176—178°.

$C_{13}H_{16}N_2O_2$. HCl (6 Stdn. bei 76° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 58,10, H 6,38, Cl 13,19. Gef. C 58,14, H 6,42, Cl 13,28.

Pikrat: Mit Pikrinsäure in Ätherlösung gefällt, dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 188—189° (im Vakuumröhrchen).

$C_{13}H_{16}N_2O_2$. $C_6H_3N_3O_7$ (bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 49,46, H 4,15, N 15,18. Gef. C 49,61, H 4,29, N 15,06.

1-(γ-Phenylpropyl)-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

1,9 g MDOP, 2,5 g γ-Phenylpropyl-bromid, 2,7 g K_2CO_3 und 15 ml Toluol wurden 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen der Salze wurde mit

Äther gewaschen und das Filtrat im Vak. eingedampft. Der ölige, dunkelgelbe Rückstand wurde zweimal unter Abtrennung eines geringen Vorlaufes bei 10^{-3} Torr und 115—125° Luftbadtemp. destilliert und gab 2,2 g (71,0% d. Th.) farbloses Öl.

$C_{14}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 68,27, H 7,37, N 11,37.
Gef. C 68,02, H 7,10, N 11,18.

Hydrochlorid: Schmp. 148—150°. Zur Analyse 8 Stdn. bei 72° und 11 Torr. über P_2O_5 getrocknet.

$C_{14}H_{18}N_2O_2$. HCl. Ber. C 59,46, H 6,77, Cl 12,54. Gef. C 59,23, H 6,75, Cl 12,59.

Pikrat: Mit Pikrinsäure in Ätherlösung, umkrist. aus Alkohol: Schmp. 159,5—161,5°.

$C_{14}H_{18}N_2O_2$. $C_6H_3N_3O_7$ (bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 50,53, H 4,45, N 14,73. Gef. C 50,48, H 4,56, N 14,64.

β,β-*Di-benzyl-äthanol*

Zu 10,0 g fein gepulvertem $LiAlH_4$ in 250 ml Äther wurde eine Lösung von 50,0 g Dibenzylessigsäure in 300 ml Äther unter Rühren in solcher Geschwindigkeit zugetropft, daß stets schwaches Rückflußkochen stattfand. Dann wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch Zusatz von feuchtem Äther und Wasser wurde unter Kühlung überschüssiges $LiAlH_4$ zersetzt. Nach Ansäuern mit verd. H_2SO_4 wurde die Ätherschicht über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Bei der fraktionierten Destillation des Rückstandes wurde das bei 210—211° und 13 Torr übergehende Öl aufgefangen. Es erstarrte im Eisschrank zu Kristallen vom Schmp. 28—29° entsprechend der Literatur[28, 29] Ausb. 39,3 g (84,2% d. Th.).

$C_{16}H_{18}O$. Ber. C 84,91, H 8,02, O 7,07. Gef. C 84,96, H 8,07, O 7,37.

β,β-*Di-benzyl-äthylbromid*

Zu 15,0 g β,β-(Dibenzyl)-äthanol in 45 ml $CHCl_3$ wurden 7,0 g PBr_3 langsam zugefügt und mit 10 ml $CHCl_3$ nachgespült. Nach 45 Min. Erhitzen unter Rückfluß wurde in 100 ml Eiswasser gegossen. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit je 50 ml Äther geschüttelt. Die vereinten Chloroform- und Ätherlösungen wurden mit $NaHSO_3$- und Sodalösung gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand destilliert. Nach geringem Vorlauf wurde die Hauptfraktion, 12,2 g (34,2% d. Th.), bei 145—148° und 5 . 10^{-2} Torr gewonnen.

β,β-*Di-benzyl-äthylchlorid*

Zur Lösung von 30,0 g β,β-Dibenzyl-äthanol, 80 ml $CHCl_3$ und 13,4 g Pyridin wurden 20,0 g Thionylchlorid getropft und die Mischung 1,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 200 ml 2 n-HCl gegossen und der Kolben mit 60 ml 2 n-HCl gespült. Nach Schichtentrennung wurde die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt und Äther- und Chloroformlösung vereinigt mit HCl, Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vak. eingedampft. Die Hauptmenge destillierte bei 137° und 0,2 Torr. Ausb. 30,2 g (93,2% d. Th.).

$C_{16}H_{17}Cl$. Ber. C 78,51, H 7,00, Cl 14,49. Gef. C 78,52, H 7,33, Cl 14,38.

[28] *R. Dolique*, C. r. acad. sci. Paris **190**, 880 (1930).
[29] *P. Mastagli*, C. r. acad. sci. Paris **204**, 1656 (1937).

1-β,β-(Dibenzyl)-äthyl-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

2,2 g MDOP, 3,9 g β,β-Dibenzyl-äthylbromid, 2,2 g K_2CO_3 und 30 ml absol. Toluol wurden 12,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Äther wurde mit Wasser gewaschen und fünfmal mit 0,1 n-HCl, hierauf mit 0,5 n-HCl gewaschen. Die dabei entstandene *Hydrochlorid*fällung wurde abgesaugt und getrocknet. 0,6 g (11,9% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus 60 ml absol. Äthanol: Zersp. 233—236°. Zur Analyse 4 Stdn. bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{21}H_{24}N_2O_2$. HCl. Ber. C 67,64, H 6,76, Cl 9,51, N 7,51.
Gef. C 67,75, H 6,67, Cl 9,54, N 7,49.

Durch Basenzusatz ließ sich aus den Mutterlaugen des Hydrochlorids kein Niederschlag mehr ausfällen.

Bei 16 Stdn. Erhitzen eines Ansatzes mit β,β-(Dibenzyl)-äthylchlorid und gleicher Aufarbeitung wurde keine Base gewonnen.

1-(β-Phenoxyäthyl)-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

6,0 g MDOP, 8,0 g β-Phenoxyäthylbromid, 8,4 g K_2CO_3 und 30 ml Toluol wurden 14 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung durch saure Extraktion, die den früheren Beispielen folgte, erforderte 20malige Extraktion mit 0,2 n-HCl. Es wurde unter Äther mit KOH gerade gegen Phenolphthalein alkalisiert. Die über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung gab 3,3 g gelbes Öl, das bei einer Luftbadtemp. von 120—130° und 10^{-3} Torr destilliert wurde und 3,1 g (31,4% d. Th.) der farblosen Base gab.

$C_{13}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 62,89, H 6,50, N 11,28. Gef. C 62,81, H 6,56, N 11,21.

Hydrochlorid: Mit absol. äthanol. HCl und durch Fällen mit Äther. Nach Umkristallisieren aus 5 Teilen absol. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 132—134,5°. Zur Analyse 3 Stdn. bei 56° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{13}H_{16}N_2O_3$. HCl. Ber. C 54,83, H 6,02, Cl 12,45.
Gef. C 54,87, H 6,00, Cl 12,42.

Pikrat: Mit äther. Pikrinsäure gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Zersp. 157,5—158,5°.

1-(γ-Phenoxy-propyl)-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

5,0 g MDOP, 10,0 g γ-Phenoxy-propylbromid, 7,7 g K_2CO_3 und 40 ml Toluol wurden 6 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Äther wurde mit 50 ml Wasser gewaschen und 20mal mit 0,2 n-HCl ausgeschüttelt. Die Hydrochloridlösung wurde mit wenig Äther geklärt und unter Äther mit 2 n-NH_3 versetzt. Der getrocknete Ätherauszug gab 5,9 g (48,3% d. Th.) Kristalle. Diese wurden zur Reinigung nochmals in Äther gelöst, mehrfach mit 0,2 n-HCl ausgeschüttelt und in die Base verwandelt. Nach Umkristallisieren aus der dreifachen Menge absol. Äthanol resultierten derbe Kristalle, die fein gepulvert und 9 Stdn. bei 35° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet wurden Schmp. 61,5—63°.

$C_{14}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 64,10, H 6,92, N 10,68.
Gef. C 64,09, H 6,91, N 11,01.

Hydrochlorid: Mit absol. äthanol. HCl unter Ätherzusatz als Öl, das im Eisschrank kristallisiert und aus absol. Äthanol unter Ätherzusatz umkristallisiert

wurde. Schmp. 132—134° in zugeschmolzener Kapillare.

$C_{14}H_{18}N_2O_3 \cdot HCl$ (4 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 56,28, H 6,41, Cl 11,87. Gef. C 56,27, H 6,31, Cl 11,88.

Pikrat: Schmp. 154,5—155,5°.

$C_{14}H_{18}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (6 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 48,88, H 4,31, N 14,25. Gef. C 48,90, H 4,15, N 14,39.

1-(β-Benzyloxy-äthyl)-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

7,0 g MDOP, 8,0 g β-Chloräthyl-benzyl-äther, 8,5 g K_2CO_3 und 30 ml Toluol wurden unter Rückfluß erhitzt. Nach 1,5 Stdn. war ein hellgelber, gallertartiger Niederschlag entstanden, dessen Menge bis zum Ende der Reaktion (10 Stdn.) noch zunahm. Bei üblicher Aufarbeitung durch saure Extraktion und Fällung mit NH_3 wurden als Ätherrückstand 8,2 g hellgelbes Öl erhalten, das bei 115—130° Luftbadtemp. und $2 \cdot 10^{-2}$ Torr farblos überging und zu Kristallen vom Schmp. 39—41° erstarrte.

$C_{14}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 64,10, H 6,92, N 10,68.
Gef. C 64,35, H 7,14, N 10,68.

Hydrochlorid: In absol. Äthanol gebildet und durch Äther anfangs ölig, später kristallisiert gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol farblose, hygroskopische Nadeln vom Schmp. 100—103°. Zur Analyse 6 Stdn. bei 35° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{14}H_{18}N_2O_3 \cdot HCl$. Ber. C 56,28, H 6,41, Cl 11,87.
Gef. C 56,28, H 6,41, Cl 11,93.

Pikrat: Plättchen vom Schmp. 148—149°.

$C_{14}H_{18}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (5 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 48,88, H 4,31, N 14,25. Gef. C 49,12, H 4,29, N 14,25.

1-[β-(1-Naphthoxy)-äthyl]-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

5,9 g MDOP, 8,0 g (β-Chloräthyl)-(1-naphthyl)-äther, 7,0 g K_2CO_3 und 30 ml Toluol wurden 11,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch Aufarbeitung nach dem üblichen Verfahren der sauren Extraktion wurden 2,6 g (22,6% d. Th.) hellgelbe Kristalle gewonnen, die bei 140—150° Luftbadtemp. und $5 \cdot 10^{-3}$ Torr übergingen. Nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 111,5—112,5°. Zur Analyse 4 Stdn. bei 56° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{17}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 68,44, H 6,08, N 9,39. Gef. C 68,63, H 6,18, N 9,44.

Hydrochlorid: Aus absol. Äthanol, Zersp. 163—165°. Zur Analyse 6 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{17}H_{18}N_2O_3 \cdot HCl$. Ber. C 60,98, H 5,72, Cl 10,59.
Gef. C 60,94, H 5,71, Cl 10,50.

Schwer löslich in Wasser unter Abspaltung der Base.

Pikrat: aus Äthanol. Zersp. 214—216°.

$C_{17}H_{18}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (7 Stdn. bei 138° und 11 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 52,37, H 4,01, N 13,28. Gef. C 52,39, H 4,16, N 13,28.

1-(1-Naphthyl-methyl)-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

2,1 g MDOP, 3,0 g 1-(Brommethyl)-naphthalin, 2,6 g K_2CO_3 und 20 ml Toluol wurden 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren anorgan. Salze und eines gelben Niederschlages wurde mit Äther verdünnt, mit 20 ml und 10 ml Wasser gewaschen und anschließend 30 mal mit 0,3 n-HCl ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Extrakte wurden einmal mit wenig Äther ausgeschüttelt und dann im Scheidetrichter unter Schütteln mit reichlich Äther mit NH_3 gerade gegen Phenolphthalein alkalisiert. Die über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung gab beim Eindampfen ein zähes, gelbes Öl, aus dem sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absol. Äthanol Nadeln vom Schmp. 146,5—148° erhalten ließen. Schwer löslich in Äther, Petroläther; leicht löslich in Benzol. Ausb.: 0,7 g (19,3% d. Th.).

$C_{16}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 71,62, H 6,01, N 10,44.
Gef. C 71,69, H 6,03, N 10,36.

Sämtliche Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik *Promonta GmbH.*, Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Über die Substitution von 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin in Stellung 1, 2. Mitt.

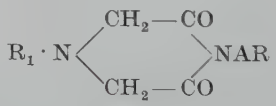
Von

O. Hromatka und H. Schramek

Aus der Abteilung für Technische Chemie am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 19. September 1961)

Die in der 1. Mitt. beschriebenen Synthesen von Verbindungen der allgemeinen Formel



wurden auf Verbindungen, in welchen $A = —(CH_2)_n \cdot CO—$ ist, ausgedehnt. R stellt entweder den Phenylrest dar, dann liegen aromatische Ketone vor. Ist R der Rest von Diphenylamin, Carbazol oder Phenthiazin, die mit ihrem N-Atom an A gebunden sind, handelt es sich um Säureamide.

Die in der ersten Mitteilung[1] begonnene Untersuchung über die Reaktion verschiedener Halogenide mit 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin wurde fortgesetzt. Zunächst wurde ω-Bromacetophenon als Beispiel für ein besonders leicht reagierendes Halogenid herangezogen. Zum Vergleich wurde die zu substituierten Ketonen führende Umsetzung auch auf ω-Brom-propiophenon ausgedehnt.

Von besonderem Interesse war es aber, in Stellung 1 des 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazins solche Gruppen einzuführen, die bereits in früheren Untersuchungen als Substituenten von 4-Methyl-piperazin vorlagen. Auf diese Weise konnten Verbindungen für eine vergleichende Untersuchung der pharmakologischen Wirksamkeit bereitgestellt werden. Dement-

[1] *O. Hromatka* und *H. Schramek*, Mh. Chem. **92**, 1242 (1961).

sprechend wurde die Reaktion mit Chloracetyldiphenylamin, β-Brompropionyldiphenylamin, Chloracetylcarbazol, β-Brom-propionyl-carbazol, Chloracetylphenthiazin, β-Brompropionylphenthiazin und endlich α-Chlorpropionyl-phenthiazin durchgeführt. Aus den erzielten Ausbeuten an Basen lassen sich aber keine Gesetzmäßigkeiten über die Reaktivität der eingesetzten Halogenverbindungen ableiten. Vielmehr ist die Ausbeute weitgehend von der Stabilität der Endprodukte bei der Isolierung abhängig. Da die Reaktionsprodukte mit einem einzigen basischen N-Atom nur verhältnismäßig schwache Basen sind, deren Löslichkeit in Wasser durch die großen Reste AR abnimmt, muß die Extraktion mit Salzsäure aus der organischen Phase sehr oftmals durchgeführt werden. In wenigen Fällen wurde auch Hydrolyse der Salze beim Umkristallisieren beobachtet.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders erwähnt, im Apparat nach *Kofler* bestimmt und sind korrigiert. Die Ausbeuten (% d. Th.) wurden auf die Halogenkomponente bezogen.

1-Phenacyl-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

2,4 g 4-Methyl-2,6-dioxo-piperazin (MDOP), 3,0 g Bromacetophenon, 2,9 g K_2CO_3 und 15 ml Toluol wurden 3,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann mit 25 ml Äther verdünnt und im Scheidetrichter mit 15 ml und 10 ml Wasser gewaschen. Die ölige Fällung wurde nicht beachtet. Es wurde 10mal mit 0,1 n-HCl extrahiert und die vereinigten sauren Extrakte 4mal mit Äther geklärt. Nach Durchschütteln mit viel Äther im Scheidetrichter wurde mit NH_3 gerade gegen Phenolphthalein alkalisiert. Aus der Ätherlösung fielen 0,4 g Kristalle vom Schmp. 116—117° aus (Fraktion I). Das über Na_2SO_4 getrocknete Filtrate wurde eingedampft und gab weitere 1,1 g Kristalle vom Schmp. 106—114° (Fraktion II). Die Gesamtausbeute beider Fraktionen betrug daher 40,4% d. Th. Nach Umkristallisieren aus 16 Teilen Äthanol: Schmp. 116,5—117°. Zur Analyse 4 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 63,40, H 5,73, N 11,38.
Gef. C 63,64, H 5,64, N 11,28.

Pikrat: In Ätherlösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Nach Trocknen im Vak. über $CaCl_2$: Schmp. 167,5—168,5°.

$C_{13}H_{14}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 48,00, H 3,61, N 14,73.
Gef. C 48,03, H 3,69, N 14,74.

1-(γ-Phenyl-γ-oxo-propyl)-4-methyl-2,6-dioxo-piperazin

5,8 g MDOP, 8,0 g ω-Brompropiophenon, 5,2 g K_2CO_3 und 35 ml Toluol wurden 5 Stdn. unter magnet. Rühren und Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung folgte der im vorigen Beispiel beschriebenen sauren Extraktion. Nach dem Eindampfen des Äthers blieben 4,2 g gelbes Öl, das bei 170—190° (Luftbadtemp.) und 0,2 Torr destilliert wurde. 3,4 g farbloses Öl (34,5% d. Th.).

$C_{14}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 64,60, H 6,20, N 10,76.
Gef. C 64,17, H 6,20, N 10,96.

Pikrat: Durch Fällung in alkohol. Lösung; 1,4 g Rohpikrat wurden aus einer Mischung von 125 ml Alkohol, 175 ml Wasser und 50 ml Aceton zweimal umkristallisiert. Zersp. 226—228°.

$C_{14}H_{16}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (5 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 49,08, H 3,91, N 14,31. Gef. C 49,16, H 4,18, N 14,28.

4-Methyl-2,6-dioxo-piperazino-1-essigsäure-diphenylamid

2,0 g MDOP, 3,0 g N-Chloracetyl-diphenylamin, 2,5 g K_2CO_3 und 15 ml Toluol wurden 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 15 ml Äther wurde mit Wasser gewaschen. Ungelöst in beiden Phasen blieben gelbe Kristalle, die sich bereits als ziemlich reine Base erwiesen (1,3 g, 31,8% d. Th.). Die filtrierte organische Phase wurde mit HCl extrahiert, die sauren Auszüge mit KOH auf pH 7—8 gebracht und mit sehr viel Äther ausgeschüttelt. Als Ätherrückstand wurden weitere 0,3 g Base gewonnen. Durch Umkristallisieren aus wenig absol. Äthanol Schmp. 151—152,5°.

$C_{19}H_{19}N_3O_3$ (3,5 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 67,64, H 5,68, N 12,46. Gef. C 67,74, H 5,61, N 12,43.

Hydrochlorid: Mit HCl in absol. Äthanol; umkrist. aus dem gleichen Lösungsmittel. Zersp. 220—223° Zur Analyse 5 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{19}H_{19}N_3O_3 \cdot HCl$. Ber. C 61,03, H 5,39, Cl 9,48.
Gef. C 61,15, H 5,60, Cl 9,37.

Pikrat: In 96proz. Äthanol bereitet und daraus mehrmals umkristallisiert. Lange gelbe Spieße vom Zersp. 208—209°.

$C_{19}H_{19}N_3O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (5 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).
Ber. C 53,00, H 3,92, N 14,84. Gef. C 53,07, H 3,95, N 14,82.

N-(β-Brom-propionyl)-diphenylamin

Zur Lösung von 14,8 g Diphenylamin in 65 ml Benzol wurde unter Rühren eine Lösung von 7,5 g β-Brompropionylchlorid in 20 ml Benzol getropft. Obwohl bereits in der Kälte Diphenylamin-hydrochlorid ausfiel, wurde 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen des Niederschlages wurde im Vak. eingedampft. Der krist. Rückstand wurde aus 15 ml Alkohol umkristallisiert und gab 11,0 g (82,6% d. Th.) β-Brompropionyl-diphenylamin vom Schmp. 100—101°.

$C_{15}H_{14}BrNO$. Ber. C 59,22, H 4,64, Br 26,27, N 4,60.
Gef. C 59,32, H 4,43, Br 26,25, N 4,64.

β-(4-Methyl-2,6-dioxo-piperazino-1)-propionsäure-diphenylamid

4,1 g MDOP, 8,0 g β-Brompropionyl-diphenylamin, 4,2 g K_2CO_3 und 40 ml Toluol wurden 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei üblicher Aufarbeitung wurde 10mal mit 0,1 n-HCl extrahiert, die Base mit NH_3 gefällt und ausgeäthert. 2,2 g (23,8% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 139,5—141,5°. Leicht lösl. Methanol, Äthanol, Aceton, Benzol; schwer in Äther; sehr schwer in Petroläther (80—100°). Zur Analyse 5 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{21}N_3O_3$. Ber. C 68,35, H 6,02, N 11,96.
Gef. C 68,50, H 6,05, N 11,93.

Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol wurden Kristallalkohol enthaltende Kristalle erhalten, die sich zwischen 85—100° und bei 140,5 -142° schmolzen. Leicht lösl. in Äther. Zur Analyse 3 Tage an der Luft getrocknet.

$C_{20}H_{21}N_3O_3 \cdot C_2H_5OH$. Ber. C 66,48, H 6,85, N 10,57, C_2H_5O 11,24.
Gef. C 66,51, H 6,88, N 10,66, C_2H_5O 10,40.

Hydrochlorid: Mit HCl in absol. Äthanol; umkrist. aus absol. Äthanol. Zersp. 218—220°. Zur Analyse 4 Stdn. bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{21}N_3O_3 \cdot HCl$. Ber. C 61,93, H 5,72, Cl 9,14.
Gef. C 61,87, H 5,83, Cl 9,06.

Pikrat: Mit Pikrinsäure in Äthanol; dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 211—213° (u. Zers.) (4 Stdn. bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet).

$C_{20}H_{21}N_3O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 53,79, H 4,17, N 14,48.
Gef. C 53,92, H 4,26, N 14,32.

4-Methyl-2,6-dioxo-piperazinyl-(1)-acetyl-carbazol

5,5 g MDOP, 8,0 g N-Chloracetyl-carbazol, 6,0 g K_2CO_3 und 50 ml Toluol wurden 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei gelbliche Kristalle ausfielen. Nach dem Erkalten wurde mit 25 ml Äther verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die nicht gelösten Kristalle (5,0 g = 45,4% d. Th.) wurden abgesaugt und getrocknet. Durch die übliche saure Extraktion der Toluol-Äther-Lösung wurden weitere 0,6 g Rohbase erhalten. Leicht löslich in Benzol, Aceton; schwer in Petroläther, Äther, Diisopropyläther und kaltem Alkohol. Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol und einer Mischung von 40 Tln. absol. Äthanol und 2 Tln. Benzol Schmp. 175,5—177,5°.

Hydrochlorid: 0,5 g Rohbase in 30 ml absol. Äthanol und 7 ml Benzol gelöst, mit Aktiv-Kohle behandelt und mit absol. äthanol. HCl versetzt. 0,4 g Hydrochlorid vom Zersp. 249—252°. Zur Analyse 6 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{19}H_{17}N_3O_3 \cdot HCl$. Ber. C 61,37, H 4,88, Cl 9,53.
Gef. C 61,30, H 4,91, Cl 9,27.

Pikrat: Aus alkohol. Lösung; Zersp. 233—236°.

N-(β-Brompropionyl)-carbazol

15,0 g Carbazol wurden in 250 ml siedendem Toluol gelöst, im Verlauf von 1,5 Stdn. mit einer Lösung von 15,4 g β-Brompropionylchlorid in 10 ml Toluol versetzt und weitere 7,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen im Vak. wurde der krist. Rückstand aus 190 ml Aceton umkristallisiert (Aktivkohle). 13,6 g Nadeln vom Schmp. 129—130°. Durch Einengen der Mutterlaugen weitere 3,1 g. Zur Analyse 4 Stdn. bei 56° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{15}H_{12}BrNO$. Ber. C 59,62, H 4,00, N 4,64, Br 26,44.
Gef. C 60,06, H 4,02, N 4,74, Br 26,35.

β-[4-Methyl-2,6-dioxo-piperazinyl-(1)]-propionyl-carbazol

3,6 g MDOP, 7,0 g Brompropionylcarbazol, 3,8 g K_2CO_3 und 50 ml Toluol wurden 8,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Während der Reaktion

schieden sich Nadeln ab. Nach Zusatz von 20 ml Benzol und 30 ml Äther wurde mit Wasser geschüttelt und hierauf die Kristalle abgesaugt (6,6 g). Durch saure Extraktion können aus dem Filtrat nur mehr 0,1 g gewonnen werden. Gesamtausbeute 82,9% d. Th. Aus Benzol Kristalldrusen vom Schmp. 199,5 –201°. Zur Analyse 5 Stdn. bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 68,75, H 5,48, N 12,03.
Gef. C 68,73, H 5,45, N 11,89.

Hydrochlorid: 0,3 g Base in 30 ml absol. Äthanol und 20 ml Benzol gelöst und mit einem Überschuß von absol. äthanol. HCl versetzt. Zersp. 243—245°. Zur Analyse 4 Stdn. bei 56° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{19}N_3O_3 \cdot HCl$. Ber. C 62,25, H 5,23, Cl 9,19.
Gef. C 62,20, H 5,26, Cl 9,13.

Beim Umkristallisieren aus Äthanol geht das Hydrochlorid teilweise in die Base über.

Pikrat: 0,2 g Base in 40 ml absol. Äthanol-Aceton (1:1) mit alkohol. Pikrinsäurelösung gefällt. Aus einer Mischung von 75 ml Äthanol, 16 ml Wasser und 15 ml Aceton umkristallisiert. Zersp. 240—242°. Zur Analyse 5 Stdn. bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{19}N_3O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 53,98, H 3,83, N 14,53.
Gef. C 54,12, H 3,73, N 14,60.

4-Methyl-2,6-dioxo-piperazino-1-essigsäure-phenthiazid

1,7 g MDOP, 3,0 g 10-Chloracetyl-phenthiazin, 1,5 g K_2CO_3 und 12,5 ml Toluol wurden 13 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten mit Äther verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die saure Extraktion wurde mit 0,2 n-Essigsäure begonnen, mit 0,2 n-Salzsäure fortgesetzt und die mit KOH gefällte Base ausgeäthert. Die über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung gab 0,8 g (20,0% d. Th.) hellrote, krist. Base, die sofort in absol. alkohol. Lösung ins *Hydrochlorid* verwandelt wurde, das mit Äther gefällt wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol farblose Kristalle vom Zersp. 233 –236°. Zur Analyse 3 Stdn. bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{19}H_{17}N_3O_3S \cdot HCl$. Ber. C 56,50, H 4,49, Cl 8,78.
Gef. C 56,25, H 4,55, Cl 8,82.

β-(4-Methyl-2,6-dioxo-piperazino-1)-propionsäure-phenthiazid

3,7 g MDOP, 8,0 g N-β-Brompropionyl-phenthiazin, 3,6 g K_2CO_3 und 40 ml Toluol wurden 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise durch saure Extraktion und Fällung der in Äther schwerlöslichen Base mit NH_3. Gesamtausbeute 2,8 g (30,7% d. Th.) Kristalle. Leicht löslich in Benzol, heißem Äthanol, schwer in Petroläther, Äther, Diisopropyläther. Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol Schmp. 161—162,5°.

$C_{20}H_{19}N_3O_3S$. Ber. C 62,97, H 5,02, N 11,02.
Gef. C 63,03, H 4,91, N 10,99.

Pikrat: In alkohol. Lösung gefällt und gut gewaschen. Zersp. 200–203°. Zur Analyse 4 Stdn. bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{20}H_{19}N_3O_3S \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 51,14, H 3,53, N 13,77.
Gef. C 51,22, H 3,83, N 13,79.

Beim Umkristallisieren aus verd. Alkohol spaltet sich etwas Pikrinsäure ab.

α-(4-Methyl-2,6-dioxo-piperazino-1)-propionsäure-phenthiazid

1,6 g MDOP, 3,0 g α-Chlorpropionylphenthiazin, 2,8 g K_2CO_3 und 15 ml Toluol wurden 13,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch die übliche saure Extraktion wurden 0,3 g (7,5% d. Th.) rötliche Kristalle erhalten, die nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol den Schmp. 212—214° (Vakuumröhrchen) zeigten.

$C_{20}H_{19}N_3O_3S$. Ber. C 62,97, H 5,02, N 11,02.
Gef. C 62,98, H 5,40, N 10,43.

Sämtliche Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik *Promonta GmbH.*, Hamburg danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Umsetzungen des Phenylphosphoroxy-bisanilids

Von

V. Gutmann, G. Mörtl und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 24. Oktober 1961)

Aus Kalium und Phenylphosphoroxybisanilid entsteht in Dioxan unter Wasserstoffentwicklung eine Lösung, die das Mono- und das Di-Kaliumsalz des Phenylphosphoroxy-bisanilids enthält. Durch Umsetzung mit Methyljodid entstehen die entsprechenden N-Methylverbindungen, während mit Phenylphosphoroxychlorid Polymere des Typs —[N(Ph) — P(O)(Ph)]$_n$— gebildet werden.

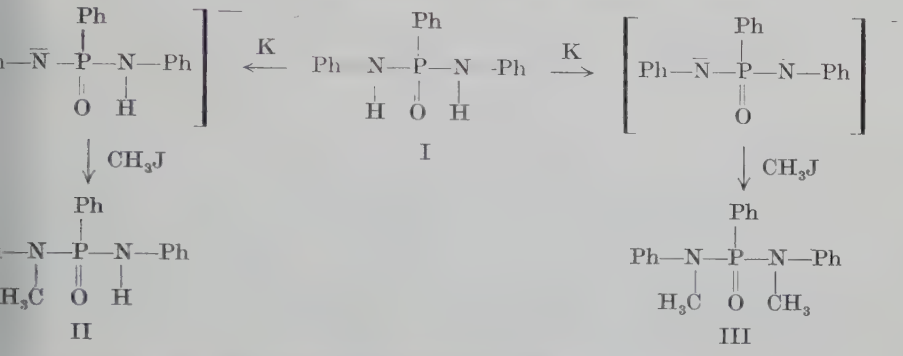
Die Umsetzungen von Phenylphosphoroxydiamiden mit bifunktionellen Chloriden, z. B. Phenylphosphoroxydichlorid, verlaufen unübersichtlich. Es wurde daher versucht, den sauren Wasserstoff des Phenylphosphoroxybisanilids durch Alkalimetalle zu ersetzen und diese Salze weiter umzusetzen.

Bei Zusatz von Kalium zu einer Lösung des Phenylphosphoroxybisanilids (I) in Dioxan entsteht unter Wasserstoffentwicklung eine Lösung, die sowohl Mono-, als auch Dikaliumsalz enthält. Dies ergibt sich aus der Umsetzung mit Methyljodid, bei der sowohl das Monomethyl-, als auch das Dimethylderivat des Phenylphosphoroxybisanilids entstehen. Ersteres (II) schmilzt bei 148—149°, letzteres (III) bei 92—93,5° C.

Eine Reaktion, ähnlich wie sie von *Kreutzkamp* und *Schindler*[1] zwischen Diphenylphosphoroxyanilid, Natrium und Methyljodid unter Bildung von Diphenyl-methylphosphinoxyd und Azobenzol beschrieben wurde, fand nicht statt.

[1] *N. Kreutzkamp* und *H. Schindler*, Arch. Pharm. **293**, 298 (1960).

Das Gemisch der Kaliumverbindungen reagierte mit Phenylphosphoroxydichlorid unter Bildung eines Polymeren, dessen mittlere Ketten-

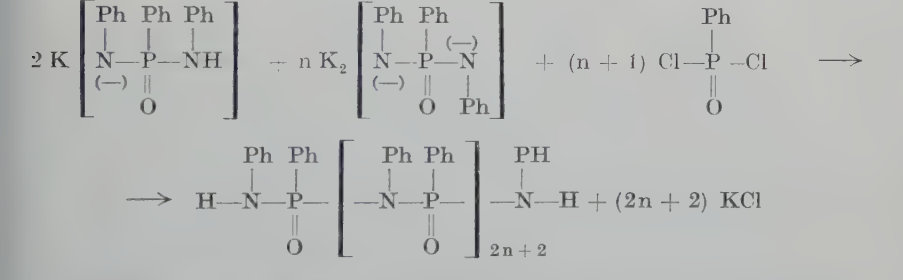


I

II

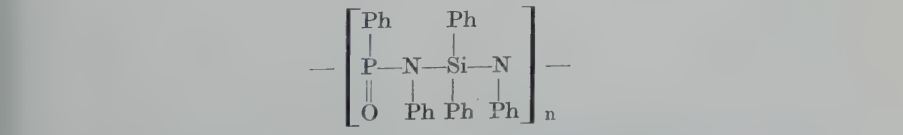
III

länge von den relativen Mengenverhältnissen der Mono- und der Dikaliumverbindung abhängt:



Die in Dioxan schwer löslichen Polymere sind analytisch und infrarotspektrographisch identisch mit denjenigen, die durch thermische Polykondensation von Phenylphosphoroxy-bis-(methylanilid) erhalten werden[2].

Somit wird es möglich sein, neuartige Polymere mit anorganischem Gerüst dadurch herzustellen, daß verschiedene bifunktionelle Halogenide mit derartigen oder ähnlichen Metallsalzen umgesetzt werden. In orientierenden Versuchen wurde z. B. festgestellt, daß mit Diphenyldichlorsilan Polymere vermutlich des Typs



entstehen. Die Untersuchungen werden in dieser Richtung fortgesetzt.

[2] *V. Gutmann, D. E. Hagen* und *K. Utvary*, unveröffentlicht.

Experimenteller Teil

Phenylphosphoroxy-bisanilid wurde aus Phenylphosphoroxydichlorid und Anilin in CCl_4 hergestellt. Das Aniliniumchlorid wurde mit Wasser herausgelöst, das Rohanilid aus Alkohol umkristallisiert und im Vak. bei 40° getrocknet (Schmp.: 211—212°).

$C_{18}H_{17}N_2OP$. Ber. P 10,05. Gef. P 10,3.

Kaliumsalze: 5,9 g (0,019 Mol) Phenylphosphoroxy-bisanilid wurden mit 1,49 g K (0,039 g-Atom) in 250 ml absol. Dioxan unter N_2 erhitzt. Die unter H_2-Entwicklung erfolgende Umsetzung ist nach 2 bis 3 Stdn. beendet.

Umsetzung mit Phenylphosphoroxydichlorid: Zur Lösung der K-Salze wurde eine äquivalente Menge $PhPOCl_2$ in absol. Dioxan tropfenweise zugesetzt und 10 Stdn. lang bei Zimmertemp. gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und KCl mit kaltem Wasser gelöst, während das polymere Reaktionsprodukt ungelöst blieb.
Analyse:

Gef.	Reaktionstemperatur			Ber. für $C_{19}H_{19}ONP$
	20°	30°	40°	
% P	13,6	14,2	13,8	14,3
% N	6,6	6,8	—	6,5

Umsetzung mit Methyljodid: Bei Zugabe von CH_3J zur Dioxan-Lösung der K-Salze fällt KJ aus, welches nach 8 Stdn. Reaktionszeit unter N_2 abfiltriert wird. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. Durch fraktionierte Fällung mit Wasser wurde (A), das bei 92—93,5° schmelzende Phenylphosphoroxy-bis-(N-methyl-N-phenyl)-amid, und (B), das bei 148—149° schmelzende Phenylphosphoroxy-bis(N-methyl-N-phenyl-N′-phenyl)-amid, erhalten [(A) gef. P 9,1%, N 8,2%, C 70,1%, Molgew. kryoskopisch in Benzol 332; ber. für $C_{20}H_{21}N_2OP$: P 9,21%, N 8,33%, C 71,41%, Molgew. 336,38; (B) gef. P 8,7%, N 8,3%, C 70,6% ber. für $C_{19}H_{19}N_2OP$: P 9,61%, N 8,69%, C 70,80%].

Die Anregung zu dieser Arbeit ergab sich aus einem Gespräch mit Herrn Professor Dr. *G. G. Lagowski*, University of Texas. Dem General Motors Research Center, Warren/Mich. (U.S.A.) wird für die Unterstützung der Untersuchung und den Victor Chemical Works, Chicago Heights/Ill. (U.S.A.) für die Überlassung des Phenylphosphoroxydichlorids gedankt.

Chloridionenübergänge in Dimethylsulfoxyd

Von

V. Gutmann und **L. Hübner**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1961)

Eisen(III)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid liegen auch in chloridionenreichen Dimethylsulfoxydlösungen als Solvatkomplexe vor, während in Kobalt(II)-chlorid-Lösungen Autokomplexbildung auftritt:

$$2\,CoCl_2 + 6\,DMSO \rightleftharpoons \underset{\text{rosa}}{[Co(DMSO)_6]^{++}} + \underset{\text{blau}}{[CoCl_4]^{--}}$$

Chloridionenübergänge erfolgen zwischen $[CoCl_4]^{--}$ und Chloridionenakzeptoren, wie Zinkchlorid oder Quecksilber(II)-chlorid, sowie zwischen dem Solvatkomplex und Chloridionendonoren.

Einleitung

Nach den Untersuchungen von Chloridionenübergängen zwischen Metallchloriden in Phosphoroxychlorid und Phenylphosphoroxychlorid[1] war es interessant, analoge Vorgänge in einem Lösungsmittel zu verfolgen, das keine Chloridionen abspalten kann und bei starker Sauerstoffkoordination ein gutes Lösevermögen für Chloride besitzt.

Wasserfreies Dimethylsulfoxyd löst verschiedene Metallchloride[2] und bildet stabile Koordinationsverbindungen mit ihnen (Solvate)[2]. Aus dem Vergleich der Höhen der Bande der S—O-Bindung haben *Selbin* und Mitarbeiter[3] die relative Stärke der Sauerstoffkoordination in verschiedenen Metallchlorid-Solvaten festgelegt, die in der

[1] Zusammenfassung: *V. Gutmann*, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 326 (1961).

[2] *H. L. Schläfer* und *W. Schaffernicht*, Angew. Chem. **72**, 618 (1960).

[3] *J. Selbin, W. E. Bull* und *L. H. Holmes jr.*, J. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 219 (1961).

Reihenfolge $CuCl_2 > PbCl_2 > FeCl_3 > CdCl_2 > CoCl_2 > MnCl_2 > NiCl_2 > HgCl_2 > ZnCl_2$ abnimmt.

Die Tendenz zur Anlagerung von Chloridionen an Metallchloride wird umgekehrt proportional der Tendenz zur Sauerstoffkoordination sein[1, 4]. Chloride, welche bevorzugt Lösungsmittelmolekeln über den Sauerstoff anlagern, werden dadurch als gute Chloridionendonoren, aber als schwache Chloridionenakzeptoren fungieren, während bei schwachen Solvatkomplexen das Gegenteil eintreten sollte[1, 4].

Die Chloridionenübergänge wurden wie bei früheren Untersuchungen durch spektrophotometrische Messungen gefärbter Ionenkomplexe verfolgt, wobei deutliche Unterschiede der Farbe oder der Farbintensität in bestimmten Spektralgebieten zwischen Komplexen verschiedenen Aufbaues bestehen. Als Indikatoren in diesem Sinne wurden zunächst in Betracht gezogen:

a) Eisen(III)-chlorid, das in Phosphoroxychlorid[5], Phenylphosphoroxychlorid[6] und Benzoylchlorid[7] als Indikator verwendet wurde. Der Farbumschlag erfolgt vom solvatisierten, vermutlich teilweise assoziierten ($FeCl_3$)-Komplex zum tetraedrischen unsolvatisierten $[FeCl_4]^-$-Ion und umgekehrt.

b) Kupfer(II)-chlorid, das in Lösungen als solvatisiertes $(Cu)_{sv}$ als $(CuCl_2)_{sv}$, $[CuCl_3]_{sv}^-$ oder als tetraedrisches $[CuCl_4]^-$ in verschiedenen Farben auftreten könnte[8, 9].

c) Kobalt(II)-chlorid, welches in wäßriger oder nicht-wäßriger Lösung entweder als rosa gefärbter oder als blauer Komplex auftreten kann[10]. Letzterer dürfte das tetraedrische Tetrachlorokobaltat sein, während ersterer das solvatisierte Kobalt(II) darstellt. Dieses haben *Schläfer* und *Opitz*[11] in der Lösung des Kobaltperchlorates in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd festgestellt, in dem schon *Cotton* und *Francis*[12] Koordination über den Sauerstoff angenommen haben.

In Phenylphosphoroxychlorid, in dem sich das wasserfreie Kobalt(II)-chlorid mit blauer Farbe, also vorwiegend als Tetrachlorkobaltat löst, erfolgt durch Zugabe von Antimon(V)-chlorid unter Chloridionenübergang ein reversibler Umschlag zum rosa gefärbten oktaedrischen Solvatkomplex[13].

---

[4] *M. Baaz, V. Gutmann* und *R. J. Masaguer*, Mh. Chem. **92**, 590 (1961).

[5] *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **91**, 537 (1960); J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 276 (1961).

[6] *M. Baaz, V. Gutmann* und *L. Hübner*, Mh. Chem. **92**, 135 (1961).

[7] *V. Gutmann* und *G. Hampel*, Mh. Chem. **92**, 1048 (1961).

[8] *Th. Moeller*, J. physic. Chem. **48**, 11 (1944).

[9] *H. Remy* und *G. Laves*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 401 (1937).

[10] *A. Hantzsch* und *H. Carlsohn*, Z. anorg. Chem. **160**, 5 (1927).

[11] *H. L. Schläfer* und *H. P. Opitz*, Z. Elektrochem. **65**, 372 (1961).

[12] *F. A. Cotton* und *R. Francis*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2986 (1960).

[13] *L. Hübner*, Dissertation Univ. Wien (1961).

Experimenteller Teil

Herstellung und Verdünnung der Lösungen erfolgten in der hahnfreien Apparatur nach *Baaz* und *Gutmann*[14] mittels Schwenkbüretten. Das verwendete Lösungsmittel wurde durch Fraktionierung (Sdp. 33,5° bei 10^{-2} Torr) und durch anschließende Kristallisation im Exsiccator (Schmp. 18,4°) gereinigt. Alle festen Metallchloride wurden als p. a. Präparate verwendet und über P_2O_5 getrocknet.

Das Hexahydrat des Kobalt(II)-chlorids sowie das Hydrat des Kupfer(II)-chlorids wurden nach *Hecht*[15] mit Thionylchlorid entwässert.

Ergebnisse

Eisen(III)-chlorid

Eisen(III)-chlorid löst sich in Dimethylsulfoxyd (DMSO) bis zu etwa $c \sim 0{,}5$. Die orangegelben Lösungen zeigen Spektren, welche den in konzen-

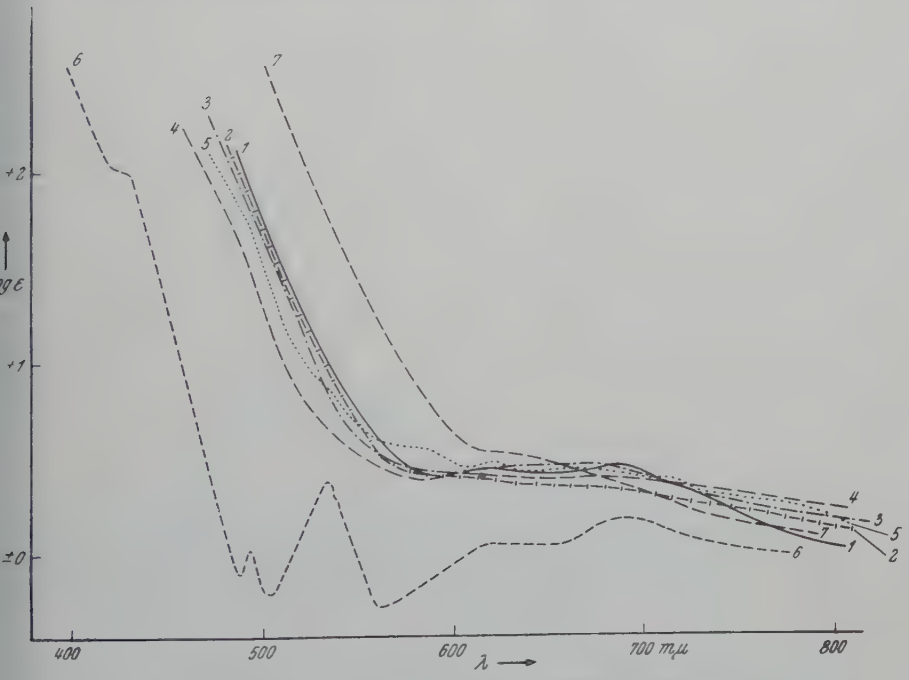


Abb. 1. Spektren von Eisen(III)-chloridlösungen

1 $FeCl_3$ in DMSO ($c \sim 1{,}5 \cdot 10^{-3}$)
2 $FeCl_3$ + KCl (Überschuß) in DMSO
3 $FeCl_3$ + $SbCl_5$ (Überschuß) in DMSO
4 $FeCl_3$ + $HgCl_2$ (Überschuß) in DMSO
5 $FeCl_3$ + Et_4NCl (Überschuß) in DMSO
6 $FeCl_3$ + KCl (Überschuß) in $POCl_3$ (zum Vergleich)
7 $FeCl_3$ in $POCl_3$ (zum Vergleich)

trierten $POCl_3$-Lösungen ähnlich sind, doch ist die Absorptionskante um ca. 50 mμ gegen das UV verschoben. Weder Verdünnung mit DMSO noch Zu-

[14] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 426 (1959).
[15] *H. Hecht*, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 37 (1947).

gabe starker Chloridionendonoren, z. B. Alkalichloride oder Tetraäthylammoniumchlorid, oder Akzeptoren, wie Antimon(V)-chlorid, Zinkchlorid oder Quecksilber(II)-chlorid, verändern das Spektrum wesentlich (Abb. 1). Eisen-(III)-chlorid bildet somit einen sehr stabilen Komplex mit DMSO, in dem die Solvenskoordination nicht durch Chloridionenkoordination verdrängt wird. Im Gegensatz zu den Verhältnissen in wasserfreiem Triäthylphosphat[16] neigt der entsprechende Eisen(III)-chlorid-Komplex in DMSO nicht

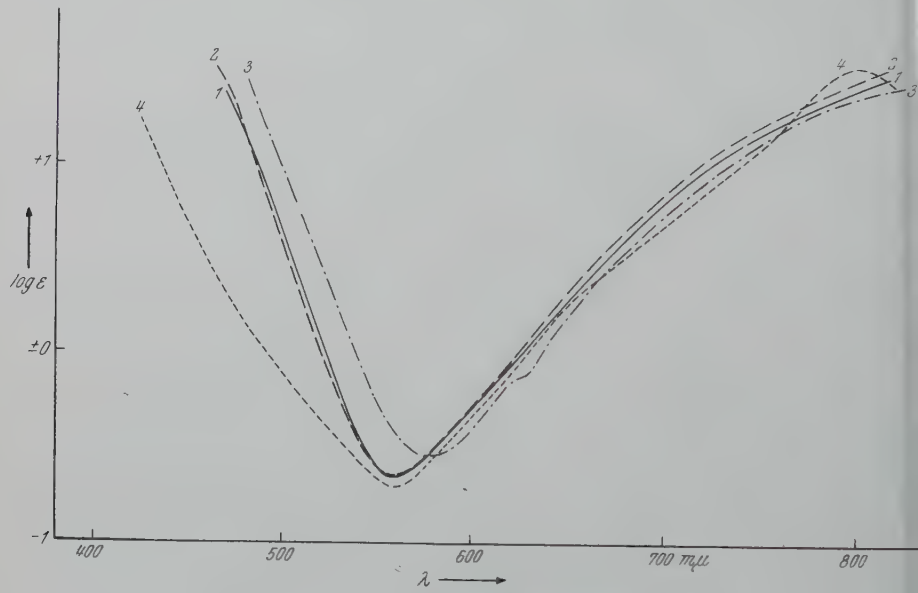


Abb. 2. Spektren von Kupfer(II)-salzlösungen in DMSO

1 $CuCl_2$
2 $CuCl_2$ + KCl (Überschuß)
3 $CuCl_2$ + $SbCl_5$ (Überschuß)
4 $Cu(ClO_4)_2(DMSO)_6$ (zum Vergleich)

zur Autokomplexbildung[1]. Damit stehen in Einklang die Stabilität des von *Schläfer* und *Schaffernicht*[2] präparativ dargestellten Komplexes sowie die Messungen von *Selbin* und Mitarbeitern[3], welche in der Verbindung $FeCl_3 \cdot (DMSO)_4$ starke Sauerstoffkoordination finden. Demnach ist Eisen(III)-chlorid als Indikator für Chloridionenübergänge in DMSO ungeeignet.

Kupfer(II)-chlorid

Kupfer(II)-chlorid löst sich in DMSO mit grünlichgelber Farbe. Das Spektrum entspricht dem des von *Schläfer* und *Opitz*[11] aufgefundenen oktaedrischen Komplexes in der Lösung von $Cu(ClO_4)_2(DMSO)_2$ in Dimethylsulfoxyd. Das Spektrum wird durch Zugabe von überschüssigem Alkalichlorid oder Tetraäthylammoniumchlorid nicht verändert. Auch der Zusatz von starken Chloridionenakzeptoren, wie Antimon(V)-chlorid, erbrachte keine eindeutige Veränderung des Spektrums der Lösung. Die geringe Ver-

[16] *D. W. Meek* und *R. S. Drago*, 140. Meeting ACS, Chicago 1961.

schiebung der Absorption bei Zugabe speziell des Antimon(V)-chlorids kann aus der Eigenfärbung dieser Substanz erklärt werden (Abb. 2). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der hohen Stabilität des Komplexes $CuCl_2 \cdot (DMSO)$, welcher demnach in Lösung zum oktaedrischen Komplex solvatisiert wird.

Kobalt(II)-chlorid

Kobalt(II)-chlorid löst sich in DMSO bis zu $c \sim 0{,}01$. Bei der hohen Extinktion der blauen Lösung mußte allerdings bei geringeren Konzentrationen

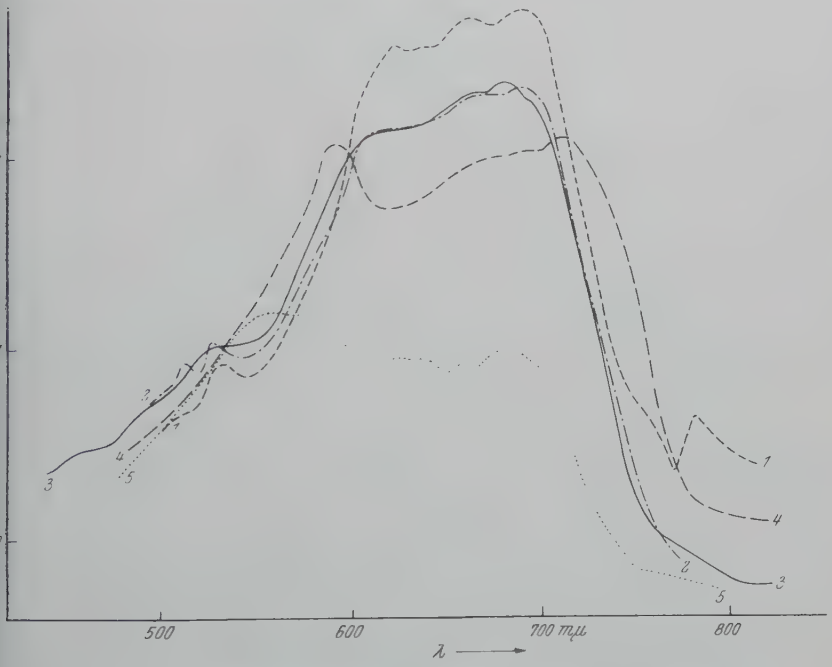


Abb. 3. Spektren des Kobalt(II)-chlorids in verschiedenen Lösungen

1 in 12 m HCl
2 in 8 m HCl
3 in DMSO
4 in $PhPOCl_2$
5 in $POCl_3$

($c \sim 0{,}007$) gearbeitet werden. Das Spektrum der blauen Lösung entspricht qualitativ und quantitativ dem in 8 m-wäßriger HCl. (Abb. 3). Zum Vergleich sei erwähnt, daß das Spektrum des Kobalt(II)-chlorids in Phenylphosphoroxychlorid[13] dem in 6m-HCl entspricht. Es ist anzunehmen, daß das Kobalt(II)-chlorid in DMSO, wie in Lösung in wäßriger HCl, als tetrakoordinierter Komplex vorliegt, also als $[CoCl_4]^{--}$. Seine Bildung in DMSO ist durch Autokomplexbildung möglich:[17]

$$2\,CoCl_2 + 6\,DMSO \rightleftharpoons [Co(DMSO)_6]^{++} + [CoCl_4]^{--}\,.$$

Dementsprechend bleibt bei Zusatz von Alkalichlorid oder Tetraäthylammoniumchlorid das Spektrum unverändert, ebenso bei Zusatz von Alumi-

niumchlorid (Abb. 4). Zugabe von Wasser oder von Akzeptoren zur blauen Kobaltchloridlösung bewirkt hingegen einen Umschlag der Farbe nach rosa, mit dem für den oktaedrischen Komplex charakteristischen Spektrum (Abb. 4).

Als Chloridionenakzeptoren gegenüber $[CoCl_4]^{--}$ fungieren Quecksilber(II)-chlorid und Zinkchlorid, wobei vollständiger Farbumschlag beim Molverhältnis $CoCl_2$:$MeCl_2 = 1:2$ erfolgt. Die quantitative Rückbildung des Tetra-

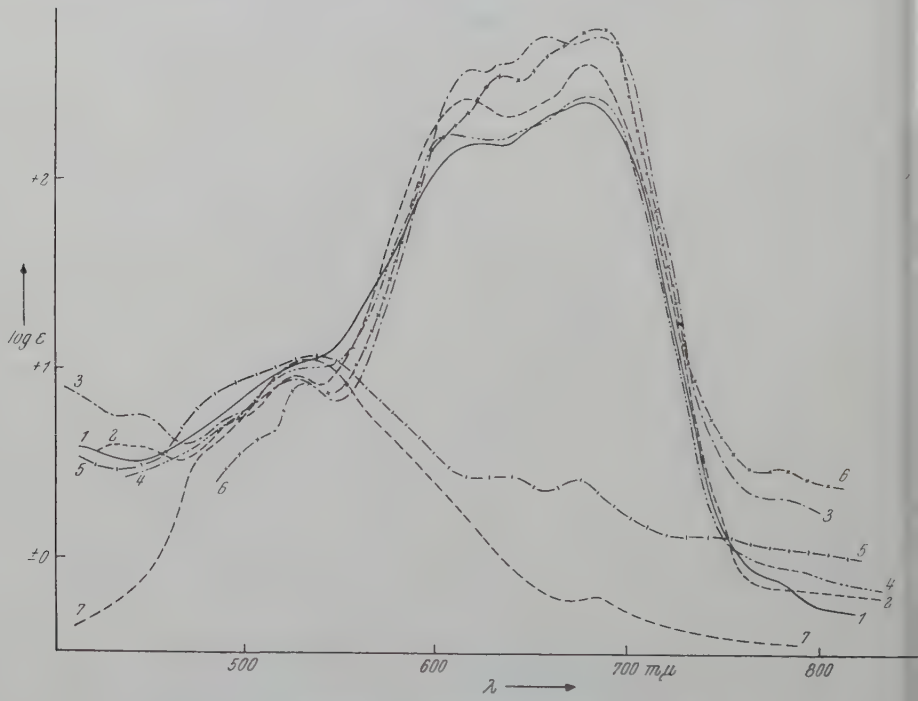


Abb. 4. Spektren von Kobalt(II)-chloridlösungen in DMSO

1 $CoCl_2$
2 $CoCl_2$ + KCl (Überschuß)
3 $CoCl_2$ + Et_4NCl (Überschuß)
4 $CoCl_2$ + $AlCl_3$ (Überschuß)
5 $CoCl_2$ + H_2O
6 $CoCl_2$ in 12 m HCl (zum Vergleich)
7 $Co(ClO_4)_2(DMSO)_3$ (zum Vergleich)

chlorokobaltations ist erst nach Zugabe von vier Äquivalenten Kaliumchlorid oder Tetraäthylammoniumchlorid beendet (Abb. 5).

$$[CoCl_4]^{--} + 2\,(MeCl_2)_{sv}{}^{++} \rightleftharpoons Co_{sv}{}^{++} + 2\,[MeCl_4]^{--}$$
$$Co_{sv}{}^{++} + 4\,KCl \rightleftharpoons 4\,K^+ + [CoCl_4]^{--}$$

Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, daß Chloridionenübergänge auch in einem stark koordinierenden Lösungsmittel ohne Eigenionisation statt-

[17] *D. W. Meek, D. K. Straub* und *R. S. Drago,* J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6013 (1960).

finden können. Das Ausmaß der Chloridionenübergänge wird hier, ähnlich wie in einem Oxyhalogenid als Lösungsmittel, von der Stärke der Wechselwirkung zwischen gelöstem Chlorid und Solvens wesentlich beeinflußt. Die hohe Koordinationstendenz von DMSO gegenüber Eisen(III)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid ermöglicht nicht mehr die

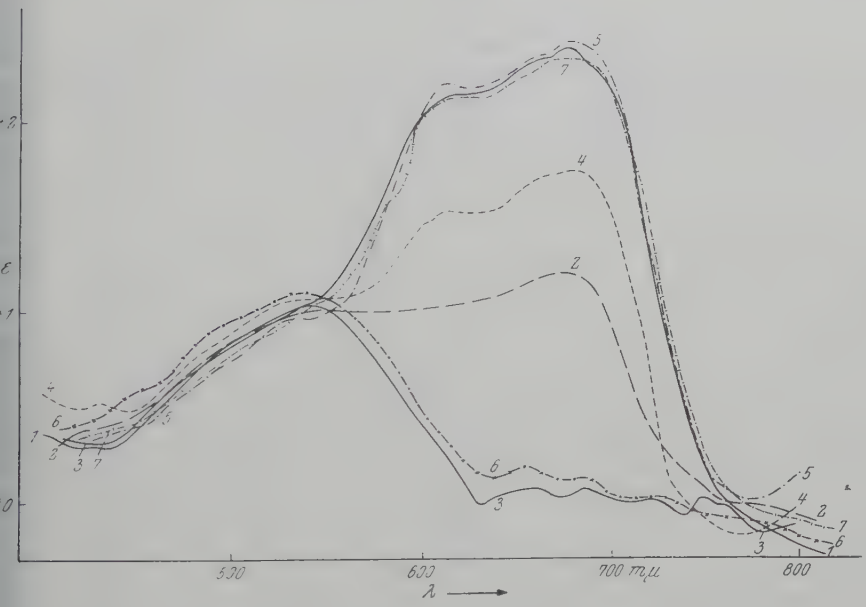


Abb. 5. Koordinationsformen des $CoCl_2$ in DMSO-Lösungen

1 $CoCl_4$
2 $CoCl_2 + HgCl_2$ (1 : 1)
3 $CoCl_2 + HgCl_2$ (1 : 2)
4 $CoCl_2 + HgCl_2 + KCl$ (1 : 2 : 2)
5 $CoCl_2 + HgCl_2 + KCl$ (1 : 2 : 4)
6 $CoCl_2 + ZnCl_2$ (1 : 2)
7 $CoCl_2 + ZnCl_2 + KCl$ (1 : 2 : 4)

nachweisbare Bildung der Chlorokomplexe, auch nicht bei einem Überschuß an Chloridionen. Auch die Abgabe von Chloridionen an Chloride, die schwächere Solvate mit DMSO bilden, z. B. Zinkchlorid oder Quecksilber(II)-chlorid, kann nicht beobachtet werden. Sie können in DMSO keine Chloridionen von Eisen(III)-chlorid oder Kupfer(II)-chlorid akzeptieren. Die starke Solvatation von Eisen(III)-chlorid, bzw. Kupfer(II)-chlorid verhindert demnach das Eintreten von Chloridionenübergängen.

Hingegen können Chloride, die mittelstarke Solvate bilden, z. B. Kobalt(II)-chlorid, schon in Lösungen, die keine anderen Chloride enthalten, durch Autokomplexbildung Chlorokomplexe bilden. Hier ist

die Solvatation einerseits stark genug, um Metall—Chlor-Bindungen zu lösen und durch Solvatbindungen zu ersetzen,

$$CoCl_2 + 6\ DMSO \rightleftharpoons [Co(DMSO)_6]^{++} + 2\ Cl^-$$

andererseits aber nicht so stark, daß die Bildung der Chlorokomplexe verhindert wird:

$$CoCl_2 + 2\ Cl^- \rightarrow [CoCl_4]^{--}$$

$$\text{bzw.} \quad [Co(DMSO)_6]^{++} + 4\ Cl^- \rightarrow [CoCl_4]^{--} + 6\ DMSO$$

Für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen wird der Regierung der USA, und für die Überlassung des Lösungsmittels der Union Rheinische Braunkohlen Aktiengesellschaft gedankt.

Zur Chemie der Selen-Stickstoffverbindungen, 3. Mitt.[1]

Salze der Imido-diselensäure

Von

Alfred Engelbrecht

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Oktober 1961)

Darstellung und Eigenschaften von Silber- und Kaliumsalzen der Imido-diselensäure werden beschrieben; Infrarot-Spektren sowie *Debye-Scherrer*-Diagramme dieser erstmalig dargestellten Verbindungen werden zu ihrer Charakterisierung mitgeteilt.

A. Darstellung und Isolierung von Imido-diselenaten

Nachdem es uns gelungen war, durch alkalischen Abbau des cyclischen Triselenimidions, $(O_2Se \cdot N)_3^{3-}$, mehrere Salze der Diimido-triselensäure $Me_4^I[O_3SeNSeO_2 \cdot NSeO_3]$ darzustellen[1], bemühten wir uns, ein Salz der Imido-diselensäure $Me_3^I[O_3SeNSeO_3]$ aus dem Gemisch von Polyimidoselenaten $[O(O_2SeN)_nSeO_3]^{(n+2)-}$ mit n = 0 (Selenat) bis n = etwa 10 herauszutrennen, wie man es aus dem Produkt der Umsetzung von SeO_2F_2 mit Ammoniak unter gewissen Bedingungen erhält[2].

Es war jedoch trotz wiederholter fraktionierter Kristallisation der leicht wasserlöslichen Kalium- und Ammoniumverbindungen nie gelungen, diese Homologen in ausreichendem Maße zu trennen. Ebenso konnte kein Fällungskation gefunden werden, welches eine ausreichende Trennwirkung zeigte.

Es wurden daher die Polyimido-selenate durch Kochen mit starker Lauge vollständig zu einem Gemisch aus Selenat und dem ebenfalls gegen Alkalien beständigen Imidodiselenat, abgebaut. Jedoch auch bei diesem binären Gemisch waren viele Versuche zur Abtrennung des im Überschuß

[1] 2. Mitt.: *A. Engelbrecht* und *F. Clementi*, Mh. Chem. **92**, 570 (1961).
[2] 1. Mitt.: *A. Engelbrecht* und *F. Clementi*, Mh. Chem. **92**, 555 (1961).

vorhandenen Selenates vorerst erfolglos. Weitgehend gleiche Löslichkeiten der Salze mit den Kationen: NH_4^+, K^+, Ag^+, Tl^+, Pb^{2+}, Co(III)-hexammin, und Benzidin vereitelten jede spezifische Ausfällung.

Lediglich bei den Bariumsalzen zeigte das Selenat eine geringere Löslichkeit, jedoch waren viele diesbezüglich unternommene Trennversuche zu Anfang ebenfalls erfolglos, weil das Imidodiselenat bei Gegenwart von Barium-Ionen außerordentlich leicht in Selenat überging.

Folgende Trennmethode führte letztlich zu chromatographisch reinen und selenat-freien Imido-diselenaten:

Die durch Abbau der höheren Polyimido-selenate und des Triselenimides mit 8 n KOH (6 Stdn. Rückflußkochen) erhaltene Lösung wurde nach Verdünnen vorsichtig unter Eiskühlung soweit mit Essigsäure neutralisiert, daß die daraus fällbaren Silbersalze eben noch durch mitfallendes Ag_2O dunkel gefärbt waren. Diese Fällung, enthaltend Silberselenat, Imido-diselenat, Acetat und Oxyd, wurde in verd. NH_3-Lösung gelöst und daraus mit einem, nach der relativen Intensität des Selenatfleckes im Papierchromatogramm geschätzten, geringen Überschuß an Bariumacetat gefällt. Das Filtrat dieser Lösung, welches nun selenatfrei war und das Silber-diaminsalz der Imido-diselensäure enthielt, wurde wieder mit Essigsäure vorsichtig neutralisiert, bis das gelbe bis hellorange $Ag_3(O_3SeNSeO_3)$ weitgehend gefällt war und Silberacetat zu fallen begann. Nach mehrmaligem Auswaschen mit heißem Wasser und Methanol war das Silber-imido-diselenat analysenrein.

Die Umwandlung in das K-Salz erfolgte durch Umsatz mit einem geringen Überschuß KJ und sofortige Fällung des Filtrates mit Dioxan. Die sich dabei absetzende, viskose, salzhältige Bodenphase wurde abgetrennt und kristallisierte sofort nach Zugabe von Methanol, wobei der Überschuß KJ in Lösung ging.

Mit der Isolierung von Imido-diselenaten sind nun die drei ersten Glieder der Reihe $[O(O_2SeN)_nSeO_3]^{(n+2)-}$ bekannt. Die außerordentliche Ähnlichkeit der beschriebenen Verbindungen bestätigt sie als Glieder einer homologen Reihe.

B. Eigenschaften.

Wie schon die Darstellung beweist, ist das Anion $(O_3SeNSeO_3)^{3-}$ gegen Lauge bemerkenswert stabil, dagegen zersetzt es sich in saurer Lösung binnen weniger Sekunden zu Selenat. Die Fällungsreaktionen zeigen seine große Ähnlichkeit mit dem Triselenimidion und seinem nächsten Homologen, dem Diimido-triselenat[1]:

Silber: hellgelber, bis oranger Niederschlag, lösl. NH_3, unlösl. HNO_3.
Thallium(I): weißer, kristalliner Niederschlag, lösl. in viel H_2O und HNO_3.
Hexammin-cobalt(III): gelber Niederschlag, unlösl. HNO_3.
Benzidin und Blei: weiße Niederschläge, unlösl. HNO_3.

Barium: kein Niederschlag in neutraler Lsg., weiße Fällung in konz., schwach ammoniakal. Lsg., welche sich in Säuren löst, sehr schnell aber als $BaSeO_4$ fällt.

Kalium: extrem lösl. in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion.

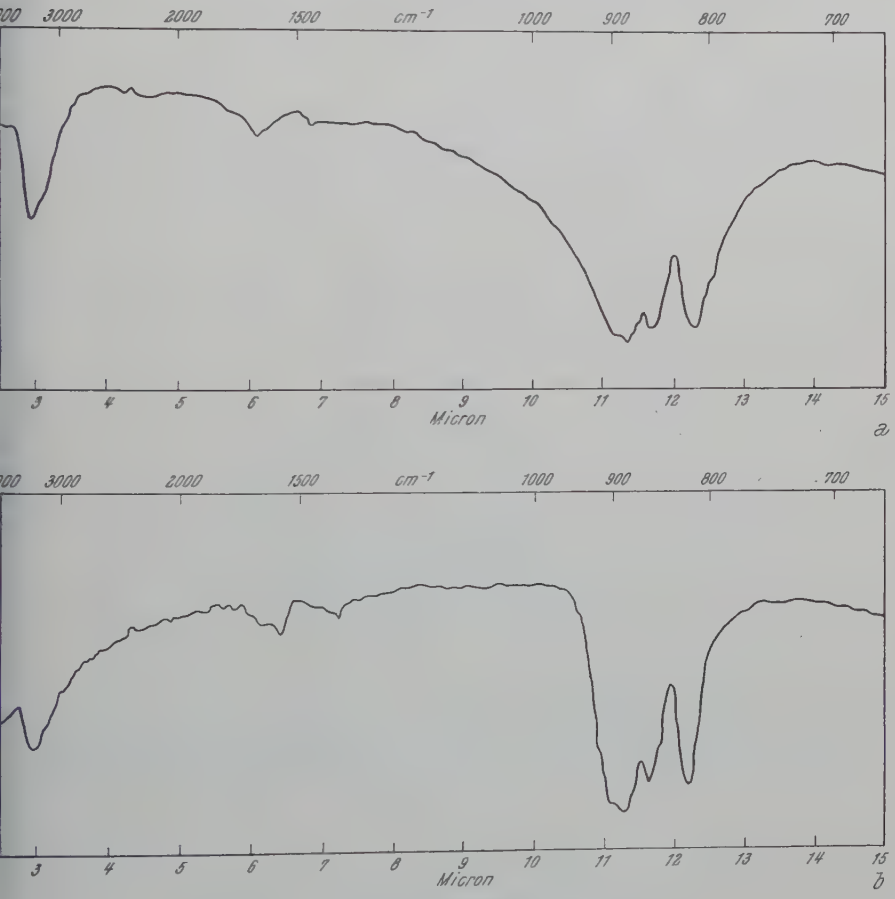


Abb. 1. Infrarot-Aufnahmen
oben: K-Imido-diselenat, $K_3(O_3SeNSeO_3)$
unten: Ag-Imido-diselenat, $Ag_3(O_3SeNSeO_3)$

Die untersuchten Kalium- und Silbersalze sind thermisch labil und verpuffen beim Erhitzen gegen 200° C, das Silbersalz zersetzt sich auch heftig auf Schlag und beim Übergießen mit konz. HCl.

C. Analyse.

Analysiert wurde nur das Silbersalz, jedoch stimmen die Infrarot-Spektren des Kalium- und Silbersalzes praktisch überein. Außerdem be-

wies die papierchromatographische Analyse des aus dem Silbersalz gewonnenen Kaliumsalzes dessen Einheitlichkeit und bestätigte die postulierte[2] Stellung zwischen Selenat und bereits beschriebenem Diimidotriselenat.

$Ag_3Se_2O_6N$. Ber. Se 26,70, N 2,37, Ag 54,71.
Gef. Se 26,4, N 2,2, Ag 54,7.

D. Infrarot-Aufnahmen (Abb. 1 a, b).

Verwendet wurde ein Perkin-Elmer Gerät „Infracord Model 137"; beide Substanzen wurden mit KBr verpreßt.

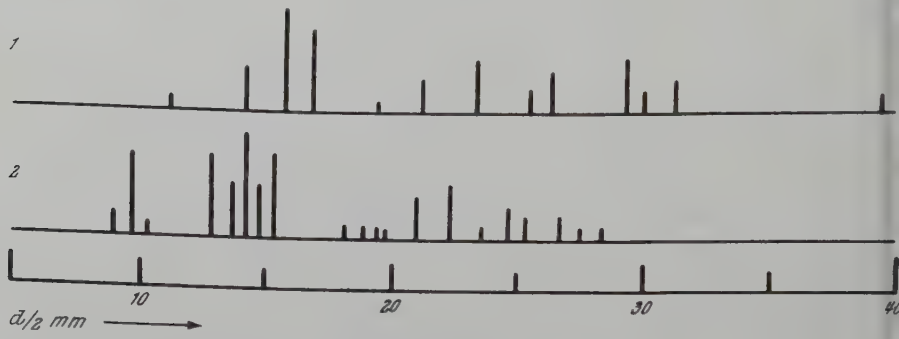


Abb. 2. *Debye-Scherrer*-Aufnahmen
Aufnahmebedingungen: Cu-Strahlung, ungefiltert, Kameradurchmesser 57,3 mm, *Mark*-röhrchen 0,3 mm, 40 kV, 17 mA
1 Ag-Imido-diselenat, $Ag_3(SeO_3NSeO_3)$
2 K-Imido-diselenat, $K_3(SeO_3NSeO_3)$

E. Debye-Scherrer-Aufnahmen.

In Abb. 2 sind die Hauptlinien der Pulverdiagramme von K- und Ag-Salz der Imido-diselensäure mit $d/2$ als Abstand der Linien vom Strahlungsmittelpunkt in mm und ihre relative Intensität graphisch dargestellt.

Zur Chemie der Selen-Stickstoffverbindungen, 4. Mitt.[1]

Die papierchromatographische Analyse der Reaktionsprodukte von SeO_2F_2 mit NH_3

Von

Alfred Engelbrecht

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. Oktober 1961)

Die Anwendung der zweidimensionalen Papierchromatographie zur Auftrennung der Umsetzungsprodukte von SeO_2F_2 mit NH_3 ermöglichte einen zusammenfassenden Überblick über die gesamten in dieser Reaktion gebildeten Verbindungen. Das hohe Trennvermögen der verwendeten Anordnung gestattete die weitgehende Auftrennung der einzelnen Poly-imido-selensäuren, ihrer Mono- und Diamide, neben den cyclischen Verbindungen Triselenimid und Tetraselenimid. Die Bildung des bisher unbekannten Selensäure-diamides konnte chromatographisch nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit den analogen Schwefelverbindungen ergibt bei allgemein sehr ähnlichem Verhalten dennoch einige charakteristische Unterschiede.

A. Überblick.

Wie berichtet[2], reagiert SeO_2F_2 mit Ammoniak gemäß der Gleichung:

$$SeO_2F_2 + 4\,NH_3 = SeO_2N_2H_4 + 2\,NH_4F,$$

wobei das $SeO_2N_2H_4$ aus einem Gemisch aus Ammoniumsalzen des cyclischen Triselenimides, sowie der homologen Reihe der Diamide der Polyimido-selenate mit der allgem. Formel $[H_2N(SeO_2 \cdot N)_nSeO_2 \cdot NH_2]^{n-}$ (I) besteht. Während es zwar gelang, reine Verbindungen aus der Reihe der Polyimido-selenate mit der allgem. Formel $[O(O_2SeN)_nSeO_3]^{(n+2)-}$, (III), den Hydrolysenprodukten von (I), zu isolieren[1, 2, 3], waren sämtliche Ver-

[1] 3. Mitt.: *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. **92**, 1269 (1961).
[2] 1. Mitt.: *A. Engelbrecht* und *F. Clementi*, Mh. Chem. **92**, 555 (1961).
[3] 2. Mitt.: *A. Engelbrecht* und *F. Clementi*, Mh. Chem. **92**, 570 (1961).

suche zur Isolierung eines einzelnen Diamides aus (I) sowie eines Monoamides der allgem. Formel $[H_2N(SeO_2N)SeO_3]^{(n+1)-}$ (II) gescheitert, und es blieb nur die Möglichkeit, mit Hilfe der Papierchromatographie Anhaltspunkte über die Stabilität und sonstige Eigenschaften der einzelnen Verbindungen zu gewinnen.

Wie schon in der 1. Mitt.[2] beschrieben, mußten je nach Art der Substanz verschiedene Fließmittel zu Hilfe genommen werden. So erwies sich eine als Fm. 5 beschriebene Mischung als besonders geeignet für die Auftrennung der primär entstehenden Diamide (I) und Monoamide (II), während die Polyimido-selenate selbst, (III), am besten mit Fm. 3 aufzutrennen waren. Es lag nun nahe, für die Untersuchung der Umwandlung der drei homologen Reihen ineinander diese beiden Fließmittel gemeinsam in zweidimensionalem Verfahren anzuwenden, wobei jedoch auch hier die absteigende Methode beibehalten werden mußte, um möglichst optimale Auftrennung der kompliziert zusammengesetzten Mischungen zu erhalten.

Wir benützten eine Apparatur, welche das Arbeiten mit ganzen Bögen (60 cm × 60 cm) gestattet, wobei die Laufzeiten bei voller Nutzung der Länge bis zu 36 Stunden in jeder Richtung betrugen.

Während es uns durch diese Vervollkommnung der papierchromatographischen Analyse gelang, relativ sichere Aussagen über die Identität der einzelnen Punkte zu machen, war es uns nicht möglich, weitere Fortschritte in der präparativen Auftrennung dieser Gemische zu erzielen.

Das beruht hauptsächlich darauf, daß die Diamide (I) und Monoamide (II) extreme Löslichkeit in Wasser besitzen und sehr schnell zu den Säuren (III) hydrolysieren, weshalb eine fraktionierte Kristallisation nicht zum Ziele führen konnte.

B. Das Selensäure-diamid:

Es konnte jedoch die Bildung von zwei bisher nicht entdeckten Verbindungen als primäre Produkte der Reaktion: $SeO_2F_2 + NH_3$ chromatographisch mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. So wurde bei der Aufarbeitung von über 500 g Primärprodukt (I) auf die in Alkohol und flüssigem Ammoniak löslichsten Anteile hin eine Substanz erhalten, welche in ganz geringer Menge eine Verbindung enthielt, die in allen Fließmitteln über sämtliche bisher gefundene Verbindungen hinauswanderte und welche demnach wohl nur das Diamid der Selensäure, $O_2Se(NH_2)_2$, das Sulfamid-Analogon, sein kann. Diese Verbindung ist nur in ganz frischer Primärsubstanz nach weitgehender Anreicherung und bei vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit aufzufinden. Sie ist löslich in flüssigem Ammoniak und Methanol. Wahrscheinlich tritt bereits bei der Chromatographie allmähliche Umwandlung in Amidoselenat auf, welches in gewissen Produkten nur aus dieser Verbindung entstanden sein konnte. Eine Isolierung gelang nicht, da auch die höheren Homologen, (I), ähnliche, wenn auch etwas geringere Löslichkeiten aufweisen.

C. Das Tetra-selenimid-Ion $(O_2SeN)_4^{4-}$.

Eine weitere Substanz, deren Analogon in der Schwefelreihe dieser Verbindungen bereits bekannt ist[4], konnte ebenfalls chromatographisch entdeckt werden. In mehreren Chromatogrammen trat ein Punkt auf, welcher keiner der drei homologen Reihen (I), (II) und (III) zugeordnet werden konnte und welcher in allen Fm. wesentlich geringere R_F-Werte als das Triselenimid aufwies (Abb. 1). In Analogie zur Schwefelreihe könnte man diesen Punkt dem Tetraselenimid-ion zuordnen. Eine Analyse einer geringen Menge eines Kaliumsalzes ergab wohl genau das richtige Atom-Verhältnis, doch waren die Absolutwerte zu tief, was wir durch einen Wassergehalt von etwa 5% deuten konnten. Leider verloren wir diese Verbindung beim Trocknen durch spontane Zersetzung, doch läßt auch die Methode der Abtrennung aus dem Primärgemisch auf eine dem Triselenimid ähnliche Verbindung schließen. Im Vergleich zu Triselenimid zeigte dieses mutmaßliche Tetraselenimid sowohl als Kaliumsalz in wäßriger Lösung, als auch als Ammoniumsalz in flüssigem Ammoniak, geringere Löslichkeit.

D. Methylderivat des Triselenimides.

Alle Versuche, ein Trimethylderivat des Triselenimides, $(CH_3 . NSeO_2)_3$, durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid zu gewinnen, scheiterten. Es bildeten sich lediglich elementares Jod, Selen und selenige Säure neben dem zu erwartenden Silberjodid. Es hat daher den Anschein, daß die Selenverbindung im Gegensatz zur analogen Schwefelverbindung[5] nicht stabil ist, was mit dem wesentlich höheren Oxydationspotential des sechswertigen Selens zu begründen ist.

E. Chromatographie.

Als Fließmittel für die zweidimensionalen Chromatogramme (Abb. 1) wurden verwendet:

Fm. 3	20 ml	Dimethylformamid
	20 ml	Methyläthylketon
	20 ml	Isopropanol
	6 ml	25proz. Ammoniak
	39 ml	Wasser
	1 g	Ammoniumacetat/100 ml
Fm. 5	68,5 ml	Dioxan
	31,4 ml	Wasser
	0,1 ml	25proz. NH_3

Alle Substanzen wurden als Ammoniumsalze chromatographiert. Die Wanderung der einzelnen Ionen wurde im Verhältnis zum Selenat

[4] *E. Appel* und *M. Goehring*, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 171 (1953).
[5] *A. Hantzsch* und *A. Holl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3430 (1901).

(= 100) angegeben, da die R_F-Werte größeren Schwankungen unterliegen. $P_K = R_F$ der Substanz · $100/R_F$ des Selenats. Die Bezeichnung der einzelnen Verbindungen enthält als erstes die Zahl der im Molekül enthaltenen Selen-Atome und dann die Kennzeichnung als Diamid (DA), Monoamid (MA), bzw. als Anion der Stammsäure (S). Cyclische Verbindungen wurden mit R bezeichnet.

F. Diskussion.

Das zweidimensionale Chromatogramm, wie es in Abb. 1 schematisch gezeichnet ist, enthält eine kleine Korrektur gegenüber unseren Ansichten in der 1. Mitt.[2]. Es zeigte sich nämlich, daß der dem Triselenimid zugeordnete Punkt in Fm. 3 mit noch einer Substanz zusammenfiel, welche dem Chromatogramm in Fm. 5 entsprechend nur das Monoamid der Imidodiselensäure sein kann. Dadurch verschiebt sich nun die ganze Reihe der Monoamide (II) in Fm. 3 gegen größere R_F-Werte, wie in Abb. 1 zu sehen ist.

Der Punkt, welcher beim alkal. Abbau des Triselenimid-ions als Zwischenprodukt zum Diimidotriselenat angesprochen wurde[2], und von welchem wir annahmen, daß es sich um das Monoamid der Diimido-triselensäure handeln konnte, ist demnach entweder das Tetraselenimid, oder bereits Imido-diselenat. Für die Chromatographie war es immer notwendig, die entsprechenden Verbindungen vorerst als Silbersalze zu fällen und mit NH_4Br in lösliche Ammoniumsalze zu verwandeln. Dabei konnte es möglicherweise vorkommen, daß die einzelnen Verbindungen eines Gemisches nicht in der ursprünglichen Menge zur Chromatographie gelangten, bzw. geringe Mengen sogar ganz verlorengingen.

Bei der Zusammenstellung der Abb. 1 wurden nicht nur die Befunde von mehreren Hunderten von eindimensionalen Chromatogrammen in verschiedenen Fm. verwendet, sondern volle Übereinstimmung mit den zweidimensionalen Chromatogrammen der beiden Fm. gefunden. Obwohl es, wie erwähnt, nicht gelang, reine Diamide (I) zu gewinnen und von den Monoamiden (II) nur das nach *Dostal*[6] hergestellte Amidoselenat als Testsubstanz zur Verfügung stand, sind wir sicher, daß nun die Zuordnung der einzelnen Punkte richtig ist.

Folgende, großteils erwiesene und logische Annahmen wurden der Deutung der Chromatogramme zu Grunde gelegt:

1. Die R_F-Werte sinken innerhalb einer homologen Reihe annähernd gleichmäßig, entsprechend der Gleichung[2] $\log P_K = -a \cdot n + b$, mit wachsender Kettenlänge („n").

2. Bei gleichem „n" wandert das Diamid weiter als das Monoamid, dieses weiter als die Stammsäure.

---

[6] *K. Dostal* und *J. Krejci*, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 29 (1958).

3. Primär werden in der Reaktion: $SeO_2F_2 + NH_3$ nur Diamide gebildet.

4. Endprodukte einer gemäßigten Hydrolyse (2 n KOH) sind die relativ stabilen Anionen der Stammsäuren (III).

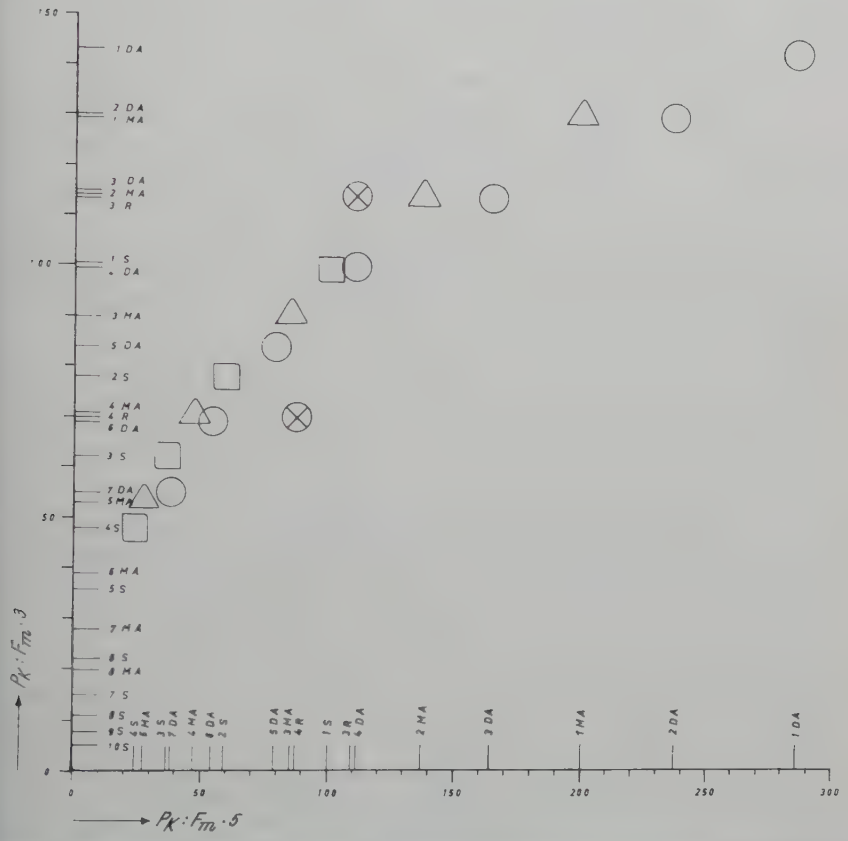


Abb. 1. Schema eines zweidimensionalen Chromatogrammes der Umsetzungsprodukte von SeO_2F_2 mit Ammoniak

Substanzbezeichnungen:

DA	Diamide $[H_2N(SeO_2 \cdot N)_nSeO_2 \cdot NH_2]^{n-}$	○
MA	Monoamide $[O(SeO_2 \cdot N)_nSeO_2 \cdot NH_2]^{(n+1)-}$	△
S	Säure-anionen $[O(SeO_2 \cdot N)_nSeO_3]^{(n+2)-}$	□
R	Cyclische Anionen $(O_2SeN)_n{}^{n-}$	⊗

5. Als Zwischenprodukte der Hydrolyse treten die Monoamide (II) auf, deren Menge bei Hydrolyse der Diamide vorerst zunimmt, dann bei gleichzeitiger Bildung von Säure-Anionen wieder abnimmt.

Auf die Berechnung von R_M-Werten, wie sie für analoge Schwefelverbindungen durchgeführt wurde[7], wurde deshalb verzichtet, weil sich keine wirklich befriedigende Gesetzmäßigkeit ableiten ließ und eine starke Abhängigkeit der relativen R_M-Werte von dem jeweiligen Fm. sichtbar wurde, wodurch keine allgemein gültige Bedeutung einer solchen Gesetzmäßigkeit gegeben wäre. Vergleicht man die relative Wanderung der Selenverbindungen in Abb. 1 mit den für die Schwefelverbindungen im selben Fm. angegebenen Werten[7], so zeigt sich, daß die R_F-Werte der Selenverbindungen allgemein kleiner sind, z. B. Selensäure-diamid in Fm. 3 $R_F = 0{,}77$, in Fm. 5 $R_F = 0{,}72$, während für das Sulfamid in Fm. 5 als $R_F = 0{,}91$ angegeben wird.

Auffällig ist jedoch die umgekehrte Reihenfolge in der Wanderung des Imido-diselenates (2 S) und Imido-diselensäuremonoamides (2 MA) gegenüber den Verbindungen Imido-disulfat und Imido-disulfonsäuremonoamid (Sulfamid-monosulfonsäure). Nach *Lehmann* und *Kempe*[7, 8] soll das Imido-disulfat wesentlich weiter wandern als das Monoamid der Imido-disulfonsäure, was uns im Hinblick auf den allgemeinen Einfluß der Amidogruppen, wie ihn ja auch *Kempe*[7] selbst formuliert, fraglich erscheint.

Außerdem fallen in der Schwefelreihe das Sulfat und Trisulfimid durch besonders geringe Wanderung auf, während die analogen Selenverbindungen im Vergleich zu den anderen Substanzen wesentlich weiter wandern.

Dem Vorstand dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. *Erich Hayek*, danke ich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit. Weiters erhielt ich wertvolle Unterstützung von der Pennsalt Chemicals Corporation, Philadelphia, USA, der Firma Bayer, Leverkusen, sowie von der Fluka A.G., Buchs, Schweiz, wofür ich ebenfalls meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

[7] *G. Kempe*, Z. analyt. Chem. **180**, 9 (1961).

[8] *H. A. Lehmann* und *G. Kempe*, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 273 (1960); **307**, 70, 79 (1960).

Über die periodische Monochlorierung höherer Paraffinkohlenwasserstoffe

Von

A. Hopfinger und **J. Kruzel**

Aus dem Institut für Schwere Organische Synthese, Blachownia, und dem Institut für Organische Technologie der Technischen Hochschule Gleiwitz (Gliwice)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 25. September 1961)

Es wurden die einzelnen Parameter auf den Einfluß von periodischem Chlorierungsprozeß der höheren Paraffinkohlenwasserstoffe angegeben. Die einfachen mathematischen Zusammenhänge zwischen absorbierter Chlormenge und die Produkteausbeuten sind angegeben. Es wurde ein Maximalmonochlorierungspunkt und ein kritischer Monochlorierungspunkt eingeführt.

Im Gegensatz zu den außergewöhnlich reichhaltigen Angaben über die Chlorierung der ersten fünf Homologen der Alkanreihe sind Berichte hinsichtlich der Synthese höherer Chlorkohlenwasserstoffe sehr spärlich. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet entstehen um die Jahrhundertwende und betreffen hauptsächlich die Destillation der Chlorierungsprodukte natürlicher Kohlenwasserstoffe und einzelner Paraffinindividuen[1].

Etwas später haben *Koch* und *Ibing*[2] ziemlich einheitliche Paraffinkohlenwasserstoffe aus der *Fischer-Tropsch*-Synthese chloriert. Sie wiesen dabei auf die grundsätzlichen Zusammenhänge hin, welche die Abhängigkeit zwischen der Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten und der Menge des gebundenen Chlors bestimmen. Ferner wurde das

[1] *Ch. F. Mabery*, J. Amer. Soc. **19**, 419 (1897); *G. Schultz* und *E. Hartogh*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3609 (1909); *H. Grimshaw*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1602 (1877).

[2] *H. Koch* und *G. Ibing*, Brennstoffchem. **16**, 261 (1935).

technische Verfahren zur Herstellung von Kerylomonochlorid durch Chlorierung geeigneter Erdölfraktionen beschrieben[3]. Wichtig für die Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten, welche die hier besprochene Reaktion beeinflussen, war die Feststellung der Mengenverhältnisse zwischen den einzelnen im Verlaufe der Chlorierung höherer n-Paraffine in flüssiger Phase entstehenden Isomeren[4].

Außergewöhnlich interessante Ergebnisse, die zum großen Teil den bisher anerkannten Gesetzmäßigkeiten des Chlorierungsprozesses widersprechen, haben vor verhältnismäßig kurzer Zeit sowjetische Forscher erhalten[5]. Sie stellten nämlich fest, daß durch entsprechende Wahl von Temperatur und Kontaktdauer eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute an 1-Chloralkanen erzielt wird. Nach Meinung dieser Autoren begünstigt die Anwesenheit von Stickstoffdioxyd die Bildung von α-Isomeren.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, genauer die Bedingungen zu erforschen, unter welchen die thermische Monochlorierung höherer Paraffinkohlenwasserstoffe in flüssiger Phase verläuft, und gleichzeitig die einfachen mathematischen Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, welche die Abhängigkeit zwischen der Ausbeute an Mono- und Polychlorverbindungen bestimmen.

Zur Untersuchung sind vier n-Paraffinindividuen verwendet worden, und zwar n-Decan, n-Dodecan, n-Tetradecan und n-Hexadecan.

Temperatureinfluß

Die erste Untersuchungsreihe hatte die Aufgabe, die Temperaturen zu ermitteln, bei welchen einerseits unter den gegebenen Verhältnissen das Chlor mengenmäßig vollständig reagiert, andererseits aber Nebenreaktionen wie Zerfall, Polymerisation und andere, unterbunden werden.

Alle Versuche wurden bei konstanter Belastung des Chlorators durchgeführt, die 0,01 Mol Chlor auf ein Mol Kohlenwasserstoff pro Minute betrug, wobei insgesamt auf ein Mol Kohlenwasserstoff ungefähr 0,85 Mol Chlor eingeführt wurden. Die Prozeßausbeute wurde hinsichtlich der Menge an gebundenem Chlor als Reaktionsgrad S ausgedrückt, d. i.

$$S = \frac{b \cdot \frac{71}{36{,}5}}{a + b \frac{71}{36{,}5}}$$ wobei bedeuten:

[3] *R. M. Dean* und *E. Lieber*, Ind. Engng. Chem. **37**, 181 (1945).

[4] *F. Asinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 (1942); *F. Asinger*, „Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe", Akademieverlag, Berlin 1956.

[5] *W. A. Niekrasowa*, Doklady Akad. Nauk SSSR **88**, 73 475 (1951). *R. S. Galanina*, ebenda **88**, 983 (1951).

die Menge, in Molprozenten ausgedrückt, welche unter bestimmten Verhältnissen bei konstantem Durchfluß mit dem Kohlenwasserstoff reagiert.

S den Reaktionsgrad des Chlors,

a den Prozentgehalt des Chlors in der Abluft und

b den Prozentgehalt des HCl in der Abluft (natürlich gilt: $a - b = 100$).

Im Verlaufe jeder Chlorierung wurden 3 Gasanalysen durchgeführt, u. zw. die erste sofort bei Beginn des Einleitens, die zweite nach Ablauf der halben Reaktionszeit und die dritte kurz vor ihrer Beendigung. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Reagierungsgrad des Chlors.

Nr.		%-Gehalt an Chlor in den Abluftgasen			Durchschnitts-Chlorierungsgrad (S)	Temperatur °C
		I.	II.	III.		
1.	Decan	65,1	64,4	64,9	50,8	60
2.	„	45,7	49,2	47,2	68,3	80
3.	„	5,5	7,4	6,9	96,2	105
4.	„		*Spuren*		100	135
5.	Dodecan	60,2	60,5	61,7	54,7	60
6.	„	42,5	41,1	42,7	72,0	80
7.	„	6,8	9,5	7,7	95,7	105
8.	„		*Spuren*		100,0	135
9.	Tetradecan	66,3	64,9	68,1	49,7	60
10.	„	42,6	40,8	45,8	72,0	80
11.	„	5,2	9,2	3,9	96,8	105
12.	„		*Spuren*		100,0	135
13.	Hexadecan	64,1	61,3	65,2	52,4	60
14.	„	42,5	45,1	44,4	71,3	80
15.	„	8,5	7,1	9,4	95,4	105
16.	„		*Spuren*		100,0	135

* Die Rubriken I, II, und III enthalten die entsprechenden Ergebnisse von 3 Messungen, welche am Anfang, in der Mitte und am Ende des Prozesses durchgeführt worden sind.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den höheren n-Paraffinindividuen hinsichtlich ihrer chemischen Affinität zum Chlor, ebenso wurde keine nennenswerte Verringerung des Reaktionsgrades mit wachsender Zunahme des gebundenen Chlors festgestellt. Bei 135° C waren die Abluftgase fast völlig chlorfrei, wobei jedoch die bräunliche Färbung der Reaktionsprodukte auf Spuren von Zerfallsnebenreaktionen und Polymerisation hinwies.

Bei 105° C war der Reaktionsgrad mengenmäßig nicht voll erreicht, aber die gänzliche Farblosigkeit des chlorierten Öls bestätigte das Fehlen jeglicher Nebenprozesse. Die Temperatur von 105° C wurde daher als Optimaltemperatur angesehen, und bei ihr sind die Untersuchungen der übrigen Parameter durchgeführt worden.

Einfluß des Chlorierungsgrades

Eine weitere Versuchsreihe hatte die Aufgabe, die Abhängigkeit zwischen der Menge des an den Kohlenwasserstoff gebundenen Chlors und der Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten zu bestimmen. Der Chlorierungsgrad scheint der grundsätzliche Parameter zu sein, der über den Verlauf der Reaktion in Richtung auf die Bildung von Mono- oder Polychlorverbindungen entscheidet. Alle Versuche sind bei 105°C im periodischen Verfahren durchgeführt worden, wobei die Belastung des Chlorators wieder 0,01 Mol Chlor auf ein Mol Kohlenwasserstoff pro Minute betrug. Die Versuchsergebnisse sind graphisch in den Kurven der Abb. 1—5 dargestellt.

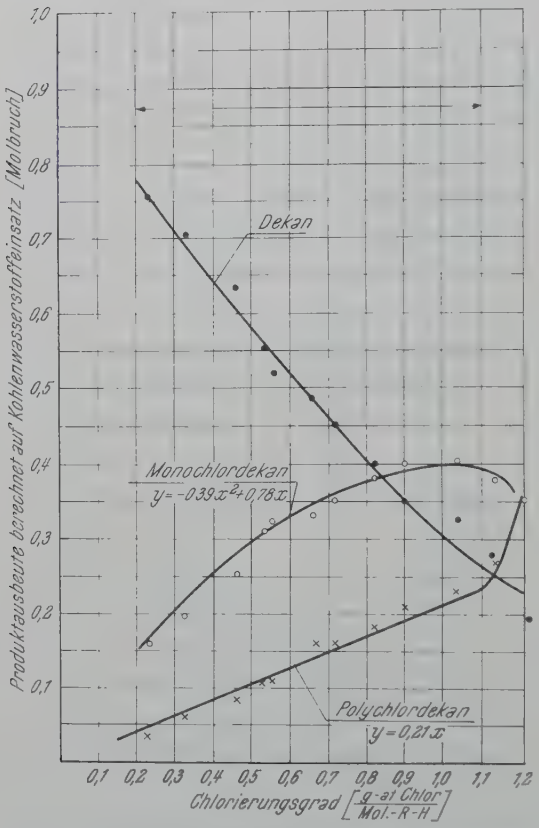


Abb. 1. Einfluß des Chlorierungsgrades des Decans auf die Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten

Wie aus den oben angeführten Versuchsergebnissen hervorgeht, wird die Abhängigkeit zwischen dem Chlorierungsgrade und dem Molaranteil des Kohlenwasserstoffes, der unter Monochlorierung reagierte, in einem weiten Bereich durch eine parabolische Kurve ausgedrückt, welche der Gleichung

$$Y_m = -a\,x^2 + 2\,ax$$

entspricht.

Dagegen wird die Funktion zwischen dem Chlorierungsgrad und dem Molaranteil des Kohlenwasserstoffes, welcher als Polychlorverbindung auftritt, durch eine lineare Gleichung der Form $Y_p = cx$ ausgedrückt.

Für die vier untersuchten n-Alkane sind folgende Werte für die Konstanten gefunden worden:

	a	c
n-Decan	0,39	0,21
n-Dodecan	0,38	0,21
n-Tetradecan	0,37	0,22
n-Hexadecan	0,35	0,21

Um den Einfluß des Chlorierungsgrades auf den Verlauf des Monochlorierungsprozesses im periodischen Arbeitsverfahren näher bestimmen zu können, bilden wir eine neue Funktion, entsprechend der nachstehenden Gleichung:

$$F(x) = \frac{f(x)}{g(x)}$$

wobei:

$$f(x) = -ax^2 + 2ax$$
$$g(x) = cx$$

Nach Einführung dieser Formeln und ihrer Kürzung erhalten wir:

$$F(x) = -\frac{a}{c}x + \frac{2a}{c}.$$

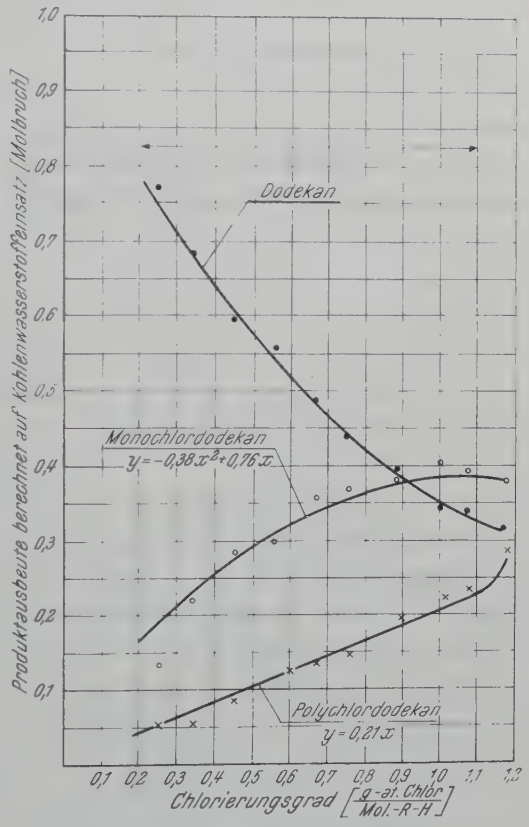


Abb. 2. Einfluß des Chlorierungsgrades beim Dodecan auf die Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten

Durch Differenzieren bekommen wir:

$$F'(x) = -\frac{a}{c}$$

Der negative Wert des Differentials der Funktion $F(x)$ weist darauf hin, daß das Verhältnis zwischen der Ausbeute an Monochlorverbindung zur Ausbeute an Polychlorverbindungen um so günstiger sein wird, je kleiner der Chlorierungsgrad ausfällt.

Um den Verlauf des Monochlorierungsprozesses genauer charakterisieren zu können, führen wir die Begriffe des Maximal- und des kritischen Punktes der Monochlorierung ein.

Der Maximalpunkt der Monochlorierung P_{max} bestimmt die Maximalmenge an Kohlenwasserstoff (ausgedrückt in Form eines Molbruches), welche bei einer einmaligen periodischen Chlorierung unter bestimmten Verhältnissen in die entsprechende Monochlorverbindung übergeführt werden kann.

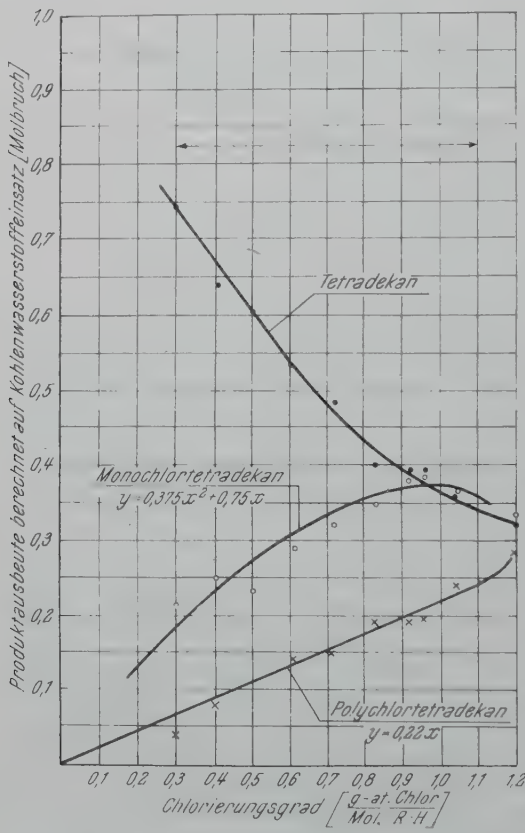


Abb. 3. Einfluß des Chlorierungsgrades beim Tetradecan auf die Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten

Analytisch gesehen entspricht dieser Punkt dem Gipfel der Parabel, die den Verlauf des Monochlorierungsprozesses darstellt. Diese Parabel erreicht, wie aus der Kurve zu ersehen ist, ihr Maximum bei $x = 1$, also:

$$Y_{max} = P_{max} = -a + 2a,$$
daher $P_{max} = a$

Die Konstante der Parabelgleichung bestimmt also unmittelbar die Maximalmenge an Monochlorprodukt, welche bei einem einmaligen periodischen Prozeß erhalten werden kann. Vom Standpunkt der Materialbilanz dagegen scheint die Durchführung der Monochlorierung zum Maximalpunkt äußerst ungünstig zu sein. Wie nämlich aus dem Verlauf der Kurve zu ersehen ist, entspricht in der letzten Reaktionsphase einem sehr geringen Zuwachs an Monochloralkanen eine bedeutende Zunahme der Polychlorverbindungen. Daher geht es um die Auffindung eines solchen Punktes, der das Verhältnis zwischen der Ausbeute an Hauptfraktion und dem Verluste, der durch die Polychlorierung entsteht, weit besser bestimmen würde.

Der kritische Punkt der Monochlorierung ($P_{krit.}$) entspricht solch einem Chlorierungsgrade, bei welchem der Zuwachs an Monochlorverbindung, wenn der Chlorierungsgrad um einen unendlich kleinen Wert zunimmt, gleich dem Zuwachs an Polychlorverbindung ist.

Wir bezeichnen die oben genannten Zuwächse durch die Symbole Δm_{mono} für Monochlorid und Δm_{poly} für Polychloride, wobei sie durch den Molarbruch des Kohlenwasserstoffes ausgedrückt werden:

$$\Delta m_{\text{mono}} = f'(x) \cdot x \quad \Delta m_{\text{poly}} = g'(x) \cdot x$$

Aus der Definition des kritischen Punktes geht hervor, daß

$m_{\text{mono}}(P_{\text{krit.}}) = m_{\text{poly}}(P_{\text{krit.}})$,

also gleich:

$f'(P_{\text{krit.}}) \cdot P_{\text{krit.}} = g'(P_{\text{krit.}}) \cdot P_{\text{krit.}}$;

nach Kürzung:

$f'(P_{\text{krit.}}) = g'(P_{\text{krit.}})$;

$f'(x) = -2ax + 2a$ für die Parabel.

$g'(x) = c$ für die Gerade.

Für $x = P_{\text{krit.}}$ erhalten wir:

$f'(P_{\text{krit.}}) = -2aP_{\text{krit.}} + 2a$

$g'(P_{\text{krit.}}) = c$. Also:

$-2aP_{\text{krit.}} + 2a = c$,

woraus: $P_{\text{krit.}} = 1 - \frac{c}{2a}$.

Nach Einführung der Werte für a und c erhalten wir:

	P_{krit} $\frac{\text{Mol gebundenes Cl}}{\text{Mol RH}}$
n-Decan	0,73
n-Dodecan	0,72
n-Tetradecan	0,72
n-Hexadecan	0,70

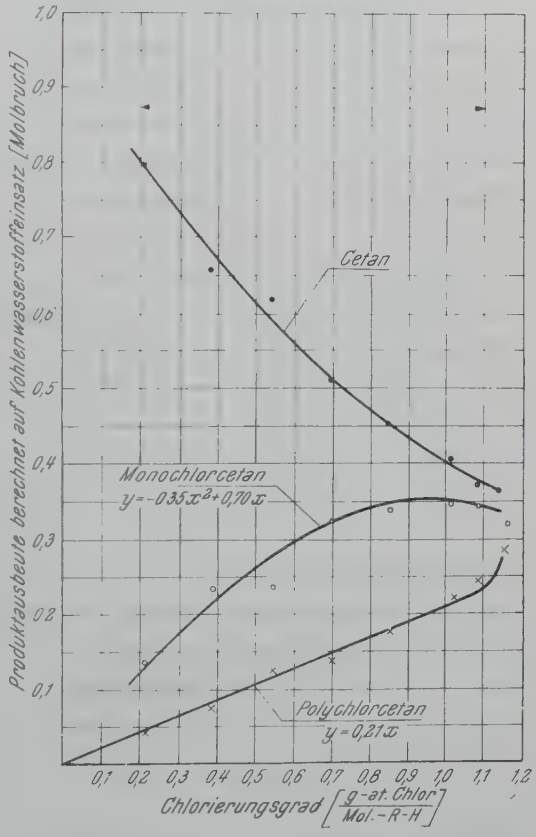


Abb. 4. Einfluß des Chlorierungsgrades beim n-Hexadecan auf die Ausbeute an den einzelnen Reaktionsprodukten

Wie schon vorher aufgezeigt wurde, ist der Faktor a dem Werte nach gleich dem Punkte der maximalen Chlorierung, demnach fanden wir gleichzeitig die Abhängigkeit, welche den Maximal- mit dem kritischen Punkte der Monochlorierung verbindet:

$$P_{\text{krit}} = 1 - \frac{c}{2P_{\text{max}}}$$

Die betreffenden Werte für P_{max} und $P_{krit.}$ kann man noch auf folgende Weise interpretieren. Stellen wir uns einen Chlorator vor, in welchen

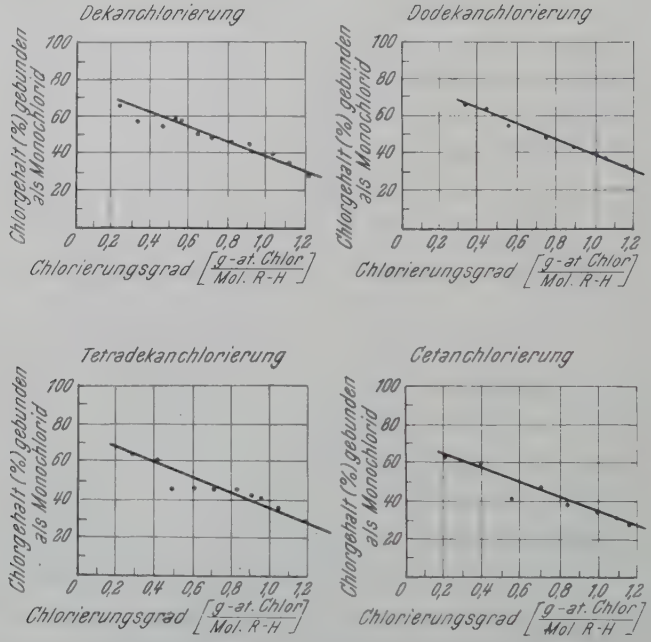


Abb. 5. Einfluß des Chlorierungsgrades der Kohlenwasserstoffe auf die Ausnutzung des Chlors

wir in der Zeiteinheit n Mole Chlor einführen. Das eingeführte Chlor kann drei verschiedene Reaktionstypen hervorrufen:

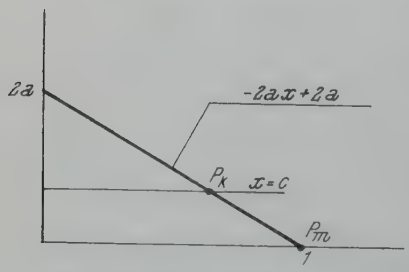


Abb. 6. Der kritische und Maximalpunkt der Monochlorierung

1. die Überführung des Kohlenwasserstoffs in die Monochlorverbindung,
2. die Überführung der Monochlorverbindung in die Dichlorverbindung,
3. die Überführung einer Polychlorverbindung in eine höhere Polychlorverbindung.

Wir wollen den Chloranteil (m Mole pro Zeiteinheit), der nach Reaktion 3 reagiert, unberücksichtigt lassen, da wir alle Verbindungen, welche mehr als ein Grammatom Chlor im Molekül enthalten, als Polychloride bezeichnen können, und daher dieser erwähnte Chloranteil auf die durch uns durchgeführte Materialbilanz keinen Einfluß hat.

Wir betrachten $n - m = k$ Mole Chlor pro Zeiteinheit, die entweder Monochlorid bilden, oder es verbrauchen und in Dichlorid überführen. Die Molarmenge Chlor, welche Monochlorid bildet, bezeichnen wir mit k_1, dagegen die Menge, welche Dichlorid bildet, als k_2.

Wenn $k_1 < k_2$ ist, dann nimmt die Menge an Monochlorid ab, wir befinden uns dann im Bereich des Chlorierungsgrades

$$x > 1 \frac{\text{g-atom Cl}}{\text{Mol RH}}$$

Wenn $k_1 > k_2$ ist, dann wächst die Menge an Monochlorid, wir befinden uns dann im Bereich des Chlorierungsgrades

$$x < 1 \frac{\text{g-atom Cl}}{\text{Mol RH}}$$

Wenn $k_1 = k_2$ ist, dann ändert sich der Gehalt an Monochlorid im Gemisch nicht; dieser Punkt entspricht dem Punkt der maximalen Chlorierung P_{max}.

Wenn $k_1 < 2\,k_2$ ist, dann wächst der Anteil an Monochlorid, wobei jedoch die Kohlenwasserstoffverluste infolge der Polychloridbildung weit größer sind als der Molarzuwachs an Monochlorid. Wenn z. B. $k_1 = 60\%$ und $k_2 = 40\%$, dann beläuft sich die Zuwachsmenge an Monochlorid auf 20 Mole pro Zeiteinheit, aber gleichzeitig betragen die Verluste infolge der Polychlorierung 40% Mole pro Zeiteinheit.

Wenn $k_1 > 2\,k_2$ dann wächst der Gehalt an Kohlenwasserstoff, wobei die Verluste infolge Polychlorierung niedriger sind als der Molarzuwachs an Monochloralkan.

Wenn $k_1 = 2\,k_2$ ist, dann ist der Zuwachs an Monochloralkan gleich der Verlustmenge, welche infolge der Polychlorierung auftritt. Dieser Punkt entspricht dem kritischen Punkt der Monochlorierung P_{krit}.

Der Einfluß der Belastung des Chlorators

Alle bisher beschriebenen Versuche wurden bei einer geringen Belastung des Reaktors durchgeführt, welche 0,01 Mol Chlor auf ein Mol Kohlenwasserstoff pro Minute betrug. Die nächste Versuchsreihe sollte darüber Aufschluß geben, inwieweit die Ausbeute an Monochlorverbindungen von der Zunahme, beziehungsweise Abnahme der Chlormenge, die pro Zeiteinheit verwendet wird, abhängig ist. Die Reaktion wurde bei 105° C durchgeführt. Die Ergebnisse einer Anzahl von Versuchen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wie aus ihr zu ersehen ist, hat die Belastung des Chlorators in einem ziemlich weiten Bereich keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute an Monochlorverbindungen.

Tabelle 2. Einfluß der Belastung des Chlorators auf die Ausbeute der Monochlorierungsprodukte

Nr.	Chlorierte Substanz	Belastung des Chlorators $\frac{\text{Mol } Cl_2}{\text{Mol RH} \cdot \text{Min.n}}$	Chlorierungsgrad des Kohlenwasserstoffes (%gebundenen Cl)	Ausbeute an Monochlorverbindung bei unter Rubrik 3 angegebener Belastung	Ausbeute* an Monochlorverbindung bei Chloratorbelastung $\frac{0{,}010 \text{ Mol } Cl_2}{\text{Mol RH} \cdot \text{Min.n}}$
1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	Decan	0,020	16,5	34,7	36,0
2.	„	0,015	18,3	39,5	38,7
3.	„	0,005	20,9	37,6	39,0
4.	Dodecan	0,020	12,9	34,1	35,5
5.	„	0,015	14,5	38,0	37,1
6.	„	0,005	17,2	38,9	37,9
7.	Tetradecan	0,020	11,5	37,0	35,2
8.	„	0,015	12,8	35,8	36,6
9.	„	0,005	13,6	36,8	36,9
10.	Hexadecan	0,020	9,2	31,4	31,3
11.	„	0,015	10,4	32,2	33,0
12.	„	0,005	12,9	35,1	34,2

* Der Wert ist nach der Formel $y = -ax^2 + 2ax$ errechnet.

Experimenteller Teil

Periodische Chlorierung

Als Chlorator wurde ein Glasrohr (Durchmesser 3,3 cm, Höhe 14 cm) verwendet. In Unterteil befand sich ein Röhrchen, durch welches das Chlor über ein dichtes Porzellanfilter zugeführt wurde, im Oberteil ein Seitenhals für das Thermometer und ein Schliffkühler. Vor und nach dem Reaktor wurden Strömungsmesser eingeschaltet. Das Eingangsfleometer maß die in der Zeiteinheit eingeführte Chlormenge, das Ausgangsfleometer informierte zumeist nur über den qualitativen Verlauf des Prozesses. Der leere Chlorator wurde sorgfältig mit schwarzem Gewebe umhüllt (um die katalytische Einwirkung des Lichtes auszuschalten), mit dem Eingangsfleometer verbunden und nachher in ein Glycerin- beziehungsweise Paraffinbad gebracht. Nach Erwärmung des Bades auf die gewünschte Temperatur wurde der Chlordurchfluß gestartet und vorsichtig der Chlorator mit ungefähr 45 g Kohlenwasserstoff beschickt, welcher vorher auf die vorgesehene Temperatur erwärmt wurde. Dann wurde schnell der dicht in schwarzes Gewebe eingehüllte Kühler aufgesetzt, welcher schon vorher mit dem Eingangsfleometer verbunden worden war. Die Abluftgase wurden in einer Natronlauge absorbiert. Im Anfangsstadium der Reaktion (3—8 Min.) löste sich das Chlor nur im Kohlenwasserstoff auf, wie das gänzliche Ausbleiben eines Ausschlags des Ausgangsfleometers zeigte. Dann begann eine stürmische Reaktion, die mit reichlicher Entwicklung von HCl verbunden war. Öfter mußte das Ausgangsfleometer für kurze Zeit ausgeschaltet werden, um dem Überspritzen der Schwefelsäure vorzubeugen. Nach ein paar Minuten stellte sich der Durchfluß der Abluftgase ein, worauf ein beständiger Unterschied der Flüssigkeitssäulen

im Ausgangsfleometer hinwies. Nach beendigter Chlorierung wurde der Inhalt des Chlorators schnell in einen Scheidetrichter gegossen, welcher eine 2proz. Lösung von Natriumbisulfit enthielt. Das Produkt wurde mit $NaHCO_3$-Lösung und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, anschließend über Na_2SO_4 getrocknet.

Bestimmung des Gehaltes an Monochlorid in den Chlorierungsprodukten.

In einem Destillationskolben, welcher mit einer Fraktionskolonne und einem Heizmantel versehen war, der einen adiabatischen Prozeßverlauf gewährleistete, wurden ungefähr 30 g der Chlorierungsprodukte im Vak. destilliert. Als Vorlauf ging unreagierter Kohlenwasserstoff über, dann folgte eine Zwischenfraktion (Gemisch von Kohlenwasserstoff und Monochlorverbindungen), als dritte die Hauptfraktion, welche das Monochlorierungsprodukt enthielt; schließlich enthielt der Rückstand die höher chlorierten Kohlenwasserstoffe.

In der Zwischenfraktion wurde der Prozentgehalt an gebundenem Chlor bestimmt und auf dieser Grundlage der Gehalt an Monochloralkan errechnet. Die Gesamtausbeute an Monochlorverbindungen wurde durch Summierung der Hauptfraktion und des Gehaltes an Monochloralkan in der Zwischenfraktion bestimmt.

Auf Grund der Bestimmung des Chlorgehaltes kann man annehmen, daß der Rückstand noch unbedeutende Mengen an Chloralkan enthält; wir hatten leider keine Möglichkeit, sie in reiner Form abzuscheiden. Der Gehalt an gebundenem Chlor in den Reaktionsprodukten wurde durch Erhitzen einer Probe mit metallischem Natrium in Alkohollösung bestimmt. Nur in einigen Kontrollversuchen wurde die klassische *Carius*-Methode angewandt und Übereinstimmung der Ergebnisse festgestellt.

Zur Kenntnis des Natriumsucrats, 2. Mitt.

Von

F. Grundschober und V. Prey

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 5. Oktober 1961)

Bei der Umsetzung von einem Mol Saccharose mit einem g-Atom Natrium entsteht ein Mononatriumsucrat, dem die Konstitution eines Alkoholates zukommt.

Wie durchgeführte Untersuchungen zeigen, liefert dieses Natriumsucrat bei der Methylierung mit Methyljodid ein Gemisch von drei verschiedenen Monomethylsaccharosen, die jeweils an einer der drei primären Hydroxylgruppen substituiert sind. Dies legt den Schluß nahe, daß auch im Mononatriumsucrat ein Gemisch von drei verschiedenen Alkoholaten vorliegt.

Wir haben vor einiger Zeit über die Darstellung des Mononatriumsucrats[1] berichtet, konnten aber über den Sitz des Na im Saccharosemolekül keine exakten Angaben machen.

Dieses Na-Sucrat kann mit Methyljodid zu 60% in Monomethylsaccharose übergeführt werden. Man kann wohl annehmen, daß das Na bzw. die CH_3-Gruppe an eine der 3 primären OH-Gruppen gebunden sein wird.

Aus der Stellung der Methylgruppe kann über den Sitz des Na im Mononatriumsucrat eine Aussage getroffen werden. Unter der Annahme, daß das Mononatriumsucrat eine einheitliche Verbindung ist, sollte bei der Hydrolyse der Monomethylsaccharose eine einzige Methylglucose bzw. Methylfructose zu finden sein, im anderen Falle mehrere voneinander verschiedene Methylglucosen bzw. Methylfructosen.

Eine Trennung dieser einander sehr ähnlichen Verbindungen kann am besten chromatographisch durchgeführt werden. Die Verteilungschromatographie methylierter Glucosen mit Celiten und wassergesättigtem n-Butanol als Elutionsmittel wird von *R. U. Lemieux* u. a.[2] beschrieben. Durch Gas-

[1] *V. Prey* und *F. Grundschober*, Mh. Chem. **91**, 1185 (1960).

[2] *R. U. Lemieux*, *C. T. Bishop* und *G. E. Pelletier*, Canad. J. Chem. **34**, 1365 (1956).

chromatographie vollständig acetylierter Derivate der Monomethylglucosen gelingt nach *C. T. Bishop* u. a.[3] eine Auftrennung der vier Monomethylglucosen. Eine papierchromatographische Trennung von Glucose, 2-O-Methylglucose, 3-O-Methylglucose und 6-O-Methylglucose beschrieben *R. W. Lenz* und *C. V. Holmberg*[4] mit 2,4,6-Collidin—Äthylacetat—Wasser (2:5:5) als Laufmittel. Es wird absteigend chromatographiert und 65 Stdn. laufen gelassen, wobei das Chromatogramm alle 15 Stdn. aus der Kammer herausgenommen und getrocknet werden muß. Abgesehen davon, daß diese Methode nur unscharfe Trennungen mit langgezogenen Flecken liefert, ist eine Trennung von methylierten Glucosen neben methylierten Fructosen unmöglich.

Wir versuchten daher die Trennung dieser Verbindungen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie[5]. Die günstigste Trennung wurde nach *V. Prey* u. a.[6] auf mit Borsäure imprägniertem Kieselgel-G (Merck) erzielt. Bei Anwendung einer abgeänderten Keilstreifentechnik können die in ihren R_f-Werten nahe beisammenliegenden Substanzen noch eindeutig voneinander getrennt werden.

Die Untersuchung eines Hydrolysates der Monomethylsaccharose mit Hilfe der oben beschriebenen Methodik ergibt fünf (im R_f-Wert) gut voneinander auftrennbare Substanzen I — V.

Vielen Vorteilen der Dünnschichtchromatographie steht als Nachteil die Konzentrationsabhängigkeit der R_f-Werte gegenüber, zu der bei der Keilstreifentechnik noch eine Inkonstanz der R_f-Werte kommt. Es ist daher notwendig, neben dem zu untersuchenden Gemisch ein Testgemisch annähernd gleicher Konzentration laufen zu lassen.

Ein Gemisch aus Fructose, 1-O-Methylfructose, Glucose, 6-O-Methylglucose, 6-O-Methylfructose gab in dieser Reihenfolge steigende R_f-Werte, die zueinander im gleichen Verhältnis wie die der Verbindungen I — V stehen.

Dies bedeutet, daß die bei der Hydrolyse gefundenen und chromatographisch aufgetrennten Substanzen in der Reihenfolge I — V mit Fructose, 1-O-Methylfructose, Glucose, 6-O-Methylglucose, 6-O-Methylfructose identisch sind.

Bei der Umsetzung von einem Mol Saccharose mit einem gAtom Na entsteht ein Mononatriumsucrat, dem die Konstitution eines Alkoholates zukommt.

Wie durchgeführte Untersuchungen zeigen, liefert dieses Natriumsucrat bei der Methylierung mit Methyljodid ein Gemisch von drei verschiedenen Monomethylsaccharosen, die jeweils an einer der drei primären Hydroxylgruppen substituiert sind. Dies legt den Schluß nahe, daß auch im Mononatriumsucrat ein Gemisch von drei verschiedenen Alkoholaten vorliegt.

---

[3] *C. T. Bishop* und *F. P. Cooper*, Canad. J. Chem. **38**, 388 (1960).

[4] *R. W. Lenz* und *C. V. Holmberg*, Anal. Chem. **28**, 7 (1956).

[5] *E. Stahl*, Pharmazie **11**, 633 (1956).

[6] *V. Prey*, *H. Berbalk* und *M. Kausz*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **1961**, 968.

Experimenteller Teil

Herstellung des Mononatriumsucrats[1]
Herstellung der Monomethylsaccharose[1]

6-O-Methylglucose.

Nach *C. L. Mehltretter* u. a.[7] wird 1,2; 5,6-Diisopropylidenglucofuranose aus Glucose und Aceton unter Zusatz von konz. H_2SO_4 hergestellt und anschließend mit konz. HCl zu 1,2-Isopropylidenglucofuranose hydrolysiert. Durch mehrstündiges Schütteln dieser Verbindung mit Benzaldehyd und wasserfreiem $ZnCl_2$ entsteht nach *P. Brigl* und *H. Gruener*[8] die 1,2-Isopropyliden-3,5-benzalglucofuranose. Die Methylierung mit Silberoxyd und Methyljodid ergibt die 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-6-O-methylglucofuranose. Nach *K. Freudenberg* und *G. Hüll*[10] kann diese Verbindung mit 2 n H_2SO_4 zur 6-O-Methylglucose hydrolysiert werden, die schön kristallisiert. Schmp. 144—145° (Lit.[9] 144—145°).

1-O-Methylfructose.

Nach *H. Ohle* und *I. Koller*[11] wird 2,3; 4,5-Diisopropylidenfructopyranose aus Fructose durch Einwirkung von Aceton und Schwefelsäure erhalten. Nach *G. S. Myers* und *G. A. Grant*[12] wird diese Verbindung in Aceton gelöst und mit Dimethylsulfat und NaOH methyliert. Die 1-O-Methyl-2,3,4,5-diisopropylidenfructopyranose ergibt nach Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 die 1-O-Methylfructopyranose in Form eines Sirups. $[\alpha]_D^{20} = -50{,}9°$ (CH_3OH; $c = 1{,}9$); Lit.[12] $[\alpha]_D^{20} = -49{,}8°$ (CH_3OH; $c = 2{,}16$).

6-O-Methylfructose.

Nach *K. Freudenberg* und *G. Hüll*[10] wird aus der 6-O-Methylglucose durch Einwirkung von Phenylhydrazin das 6-O-Methylglucosazon gebildet. Das 6-O-Methylglucosazon wird nach *F. Hartley* und *W. H. Linnel*[13] mit konz. HCl zum 6-O-Methylglucoson gespalten, das nicht isoliert, sondern sofort mit Zinkstaub und Eisessig zur 6-O-Methylfructose reduziert wird. Die erhaltene reduzierte Lösung enthält eine chromatographisch einheitliche, im R_f-Wert von der 6-O-Methylglucose und dem 6-O-Methylglucosazon verschiedene Verbindung, welche der Fructosereihe angehört.

Hydrolyse der Monomethylsaccharose.

0,1 g Monomethylsaccharose werden in 2 ml Wasser gelöst, mit 0,02 g eines stark sauren Kationenaustauschers vom Typ IMAC C 12 versetzt und über Nacht auf 40° C erhitzt. Anschließend wird der Ionenaustauscher abfiltriert und die Lösung chromatographiert.

---

[7] *C. L. Mehltretter, B. H. Alexander, R. L. Mellies* und *C. E. Rist*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2424 (1951).

[8] *P. Brigl* und *H. Gruener*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1433 (1932).

[9] *Houben-Weyl*, Methoden d. org. Chemie **3**, S. 306, III. Auflage (1930).

[10] *K. Freudenberg* und *G. Hüll*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 241 (1941).

[11] *H. Ohle* und *I. Koller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1571 (1924).

[12] *G. S. Myers* und *G. A. Grant*, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 2570.

[13] *F. Hartley* und *W. H. Linnel*, Quart. J. Pharm. Pharmacol. **13**, 150 (1940).

Dünnschichtchromatographie der hydrolysierten *Monomethylsaccharose*: Plattenbelag: Kieselgel-G, mit 0,1 n Borsäure gepuffert, Laufmittel: n-Butanol:Aceton:Wasser (4:5:1), Laufzeit: 1 Stunde, Temp.: 22° C; Spray: Naphthoresorcin-Phosphorsäure.

	R_G-Werte (Glucose = 1,00)		R_G-Werte der Vergleichsubstanzen
I	0,57	Fructose	0,61
II	0,77	1-O-Methylfructose	0,70
III	1,00	Glucose	1,00
IV	1,15	6-O-Methylglucose	1,19
V	1,28	6-O-Methylfructose	1,36

Borheterocyclen, 1. Mitt.

Von

M. Pailer und **W. Fenzl**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 31. Oktober 1961)

Es wurde eine Reihe von borheterocyclischen Fünf- und Sechsringverbindungen dargestellt, in denen das Bor zwei weiteren Heteroatomen im Ring benachbart und phenyl-substituiert ist. Die Bildungstendenz dieser Substanzen sowie ihre Beständigkeit wurde untersucht.

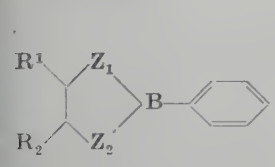
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung einer Reihe von fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen mit einem phenyl-substituierten Boratom und zwei anderen dem Bor benachbarten Heteroatomen. Zur Herstellung solcher Verbindungen wurde im allgemeinen die von *Letsinger* und *Hamilton*[1] zur Darstellung des Mesohydrobenzoinesters der Phenylborsäure verwendete Methode der Kondensation in Toluol unter Azeotropdestillation zur Entfernung des Wassers aus dem Gleichgewicht angewendet. Synthesen solcher borheterocyclischer Verbindungen wurden von *Dewar*[2] auch mit Phenylbordichlorid als Ausgangssubstanz beschrieben. Wir haben die Phenylborsäure dem Phenylbordichlorid vorgezogen, weil die Verwendung der ersteren eine bessere Möglichkeit zur Abschätzung der Ringbildungstendenz ergibt, über die wir uns unter anderem informieren wollten. Bei Anwendung von Phenylbordichlorid war bei allen Kondensationskomponenten eine wesentlich geringere Differenzierung in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Die dargestellten Substanzen wurden auf ihre Beständigkeit gegen Wasser, Sauerstoff und thermische Einflüsse untersucht, und dabei ein sehr unterschiedliches Verhalten festgestellt. Auf Grund der Natur der Ausgangsstoffe konnten in dieser Hinsicht bestimmte

[1] *R. L. Letsinger* und *S. B. Hamilton*, J. Org. Chem. **25**, 592 (1960).

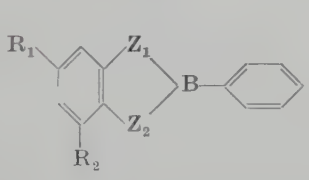
[2] *M. J. S. Dewar*, *V. P. Kubba* und *R. Pettit*, J. Org. Chem. **23**, 3073 (1958).

Voraussagen gemacht werden, die wir im allgemeinen durch das Experiment bestätigt fanden.

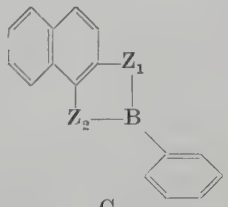
Als erste Gruppe wurden Verbindungen vom Typ (A) der am Bor phenyl- und sonst verschieden substituierten Dioxaborolane (oder Dihydroboradioxole) und Azoxaborolane sowie zu Vergleichszwecken auch das bereits bekannte[3] 2-Phenyl-diazaborolan-(1,3,2) dargestellt. Diese und alle nachfolgend von uns beschriebenen Verbindungen sind mit ihren Daten in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Verbindung dieses Formeltyps mit zwei Ringsauerstoffen, die man auch als cyclische Ester der Phenylborsäure bezeichnen kann, bilden sich aus den entsprechenden Dihydroxyverbindungen und Phenylborsäure besonders leicht. Die Verhältnisse sind also ähnlich wie bei den bekannten Umsetzungen von Borsäure mit aliphatischen Polyhydroxyverbindungen[4, 5]. Ganz ähnliche Substanzen mit rein aliphatischen Resten wurden von *P. S. Fay* und *L. S. Szabo*[6] dargestellt und als wirksame Insekticide, Fungicide und Antiklopfmittel erkannt. Zu erwähnen ist auch noch die Darstellung des Glykolesters der p-Brom-phenylborsäure[7].



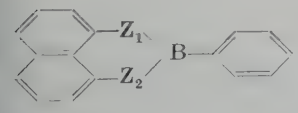
A



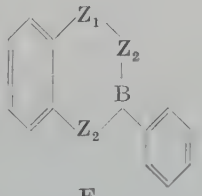
B



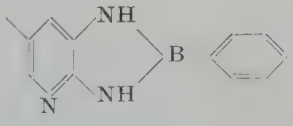
C



D



E



F

Weiters wurden von uns Verbindungen des allgemeinen Typs (B) hergestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Es handelt sich dabei um die Kondensationsprodukte der Phenylborsäure mit Brenzkatechin und seinen schwefel- und stickstoffhaltigen Analogen. Die

[3] *R. L. Letsinger* und *S. B. Hamilton*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5411 (1958).
[4] Vgl. auch *J. M. Sugimara* und *C. M. Bowman*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2443 (1958).
[5] *J. Böeseken* und *J. Meulenhoff*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **27**, 194 (1924).
[6] US. Pat. 2 767 069, Chem. Abstr. **51**, 5847 (1957).
[7] *R. L. Letsinger* und *I. Skoog*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2491 (1955).

Tabelle 1. *Kondensate*

Formeltyp	Nr.	Ausgangsstoff	Schmp.	Sdp.	Ausbeute %
A	I	Äthylendiamin	157	—	68
A	II	Äthandiol-(1,2)	—	93—95a)	97
A	III	Propandiol-(1,2)	—	103—107a)	95
A	IV	3-Chlor-propandiol-(1,2)	—	115—118a)	97
A	V	(—)-Ephedrin	—	160—165b)	48
B	VI	Brenzcatechin	110	95— 98a)	84
B	VII	3-Methoxybrenzcatechin	97	95— 98a)	87
B	VIII	o-Phenylendiamin	214	155c)	79
B	IX	4-Chlor-o-phenylendiamin	182	165c)	75
B	X	4-Nitro-o-phenylendiamin	204	175c)	91
B	XI	o-Aminophenol	103	100c)	90
B	XII	o-Methylaminophenol	41	—	69
B	XIII	o-Aminothiophenol	153	—	77
C	XIV	1,2-Dihydroxynaphthalin		165c)	86
C	XV	1,2-Diaminonaphthalin	217	215c)	80
D	XVI	1,8-Dihydroxynaphthalin	154	140a)	83
D	XVII	1,8-Diaminonaphthalin			
E	XVIII	Anthranilsäure	228	—	90
E	XIX	o-Hydroxybenzylamin	119	—	29
F	XX	2,3-Diaminopyridin	248	165d)	87
F	XXI	5-Brom-2,3-diaminopyridin	257	180d)	91

a) 10 mm b) 0,07 mm c) 0,001—0,003 mm d) 0,005—0,01 mm

Grundkörper dieses Verbindungstyps wurden bereits von *Dewar*[2] hergestellt und beschrieben. Ähnliche Verbindungen mit einem fünfgliedrigen heterocyclischen Ring, ausgehend von 1,2-disubstituierten Naphthalinen. haben wir ebenfalls synthetisiert (Typ C).

Führt man die Kondensation der Phenylborsäure mit 1,8-disubstituierten Naphthalinen durch, so gelangt man zu einer völlig neuen Gruppe von Verbindungen, nämlich sechsgliedrigen Heterocyclen des Typs (D). Formelmäßig lassen sich diese Substanzen vom 2-Phenyl-perinaphthen ableiten.

Eine weitere Gruppe von sechsgliedrigen Borheterocyclen wurde nun dargestellt, in welchen eines der dem Bor im Ring benachbarten Heteroatome aliphatisch, das andere aromatisch gebunden ist. Dies entspricht dem Formeltyp (E).

Schließlich ließen sich ausgehend vom 2,3-Diaminopyridin bzw. vom 5-Brom-2,3-diaminopyridin besonders gut kristallisierende Kondensate mit Phenylborsäure herstellen. Die einfachste Verbindung dieses Typs (F) wäre als 2-Phenyl-pyrido[b]-1,3-dihydroboradiazol-(2,1,3) zu bezeichnen.

mit Phenylborsäure

Summenformel	Analysen* $C_{ber.}$	$C_{gef.}$	$H_{ber.}$	$H_{gef.}$	Anmerkungen
$C_8H_{11}BN_2$					e
$C_8H_9BO_2$	64,92	64,91	6,13	6,19	
$C_9H_{11}BO_2$	66,72	66,64	6,84	6,91	
$C_9H_{10}BClO_2$	55,02	54,87	5,13	5,28	
$C_{16}H_{18}BNO$	76,51	76,38	7,22	7,37	
$C_{12}H_9BO_2$	73,53	73,57	4,62	4,87	f
$C_{13}H_{11}BO_3$	69,07	68,90	4,40	5,01	f
$C_{12}H_{11}BN_2$	69,27	69,20	5,33	5,34	e, f
$C_{12}H_{10}BClN_2$	63,07	62,80	4,41	4,54	e, f
$C_{12}H_{10}BN_3O_2$	60,28	59,88	4,22	4,30	e, f
$C_{12}H_{10}BNO$	73,89	73,61	5,16	5,53	f, g
$C_{13}H_{12}BNO$	74,68	74,63	5,78	5,82	e
$C_{12}H_{10}BNS$	68,27	68,50	4,77	5,00	g
$C_{16}H_{11}BO_2$	78,09	77,91	4,50	4,66	e, f
$C_{16}H_{13}BN_2$	78,72	78,64	5,36	5,35	e, f
$C_{16}H_{11}BO_2$	78,09	77,82	4,50	4,77	f
$C_{16}H_{13}BN_2$	78,72	78,34	5,36	5,43	
$C_{13}H_{10}BNO_2$	70,00	69,92	4,50	4,49	g
$C_{13}H_{12}BNO$	74,68	74,24	5,78	5,95	g
$C_{11}H_{10}BN_3$	67,73	66,50	4,83	5,16	e, f
$C_{11}H_9BBrN_3$	48,22	48,87	3,30	3,78	e, f

e) aus Benzol f) sublimiert g) aus Petroläther oder n-Hexan.
* Die Analysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* bzw. Herrn *H. Bieler* durchgeführt.

Zur *Bildungstendenz* ist zu sagen: Beim Vergleich der erhaltenen Ausbeuten zeigt sich, daß aliphatisch gebundene Aminogruppen meist schlechter und umgekehrt aliphatische Hydroxylgruppen besser mit Phenylborsäure reagieren als aromatische. Borheterocyclische Fünferringe bilden sich rascher als Sechserringe.

Thermische Stabilität: Alle heterocyclischen Fünferringverbindungen mit zwei dem Bor benachbarten Sauerstoffatomen lassen sich bequem destillieren oder sublimieren, ebenso der cyclische Ester der Phenylborsäure mit 1,8-Dihydroxynaphthalin. Diese Substanz beginnt ohne Zersetzung im Wasserstrahlvakuum bei 140° zu sublimieren. Unter Luftabschluß blieben diese Stoffe auch bei 200° unverändert. Verbindungen mit Sauerstoff und Stickstoff neben dem Bor im Fünferring sind etwas zersetzlich, sobald das Molgewicht eine Größe von etwa 250 überschreitet und die Destillations- bzw. Sublimationstemperatur über 150° liegt.

Dennoch ist auch hier in den meisten Fällen auf diese Art bequeme Reinigung möglich, wenn man hinterher aus Hexan, Benzol oder einem Gemisch beider umkristallisiert. Nicht zu empfehlen ist eine Fraktionierung bei den Verbindungen mit borheterocyclischem Sechserring. Hier tritt während des Erhitzens Zersetzung in verschiedene Substanzen ein und aus dem Gemisch läßt sich in allen Fällen Phenylborsäureanhydrid isolieren und identifizieren. Es ist also hier die vielen Borverbindungen eigene Tendenz der Umwandlung in symmetrisch substituierte Verbindungen ausgeprägt.

Die Substanzen mit zwei dem Bor im Ring benachbarten Stickstoffatomen sind bei Fünferringen unter geringer Zersetzung sublimierbar. und zwar bei Drucken von 0,1—0,001 mm.

Die dargestellten Dihydroboradiazole mit ankondensiertem Pyridinring sind bei Temperaturen zwischen 180 und 200° bei einem Vakuum von 0,01—0,05 mm sublimierbar.

Oxydationsempfindlichkeit: Die Kondensate der Phenylborsäure mit aromatischen 1,2-Diamino-, Dihydroxy- bzw. Hydroxyamino-derivaten unterliegen rascherer Oxydation als die borfreien Ausgangsstoffe. Es ist dies auf den katalytischen Einfluß der Elektronenlücke am Bor zurückzuführen. Geprüft wurde diese Erscheinung durch Behandeln der Substanzen mit 0,5% Peroxyd enthaltendem feuchten Tetrahydrofuran und Beobachten der Farbänderung der so erhaltenen Lösungen.

Als eine der veränderlichsten Substanzen erwies sich hier das Kondensat der Phenylborsäure mit o-Methylaminophenol, das selbst in eingeschmolzenem Zustand sich bereits nach wenigen Tagen grün färbt und schließlich in ein schwarzes Öl übergeht.

Die Kondensate mit Glykolen sind an feuchter Luft ohne weiteres haltbar, was ja aus ihrer Darstellung (s. exper. Teil) hervorgeht. Die anderen dargestellten Verbindungen verhalten sich individuell und sind bezüglich der Oxydationsempfindlichkeit nicht gruppenmäßig zu vergleichen.

Analysen: Da die Kohlenstoffwerte borhaltiger Verbindungen, wie allgemein bekannt ist, häufig zu niedrig erhalten werden, wurden C,H-Bestimmungen vielfach in reinem Sauerstoff bei 700° durchgeführt. Es wurden so weitgehend genauere Werte erhalten und die Borcarbidbildung auf ein Minimum reduziert[8].

Experimenteller Teil

1. *Kondensate mit aliphatischen Glykolen*

Hiezu wurden 0,01 Mol Phenylborsäure und 0,01 Mol Glykol in einem 25 ml-Erlenmeyerkolben zusammengebracht, nach einigen Minuten in Äther

[8] Z. B.: Kondensat mit o-Aminophenol: Ber. C 73,89. Mit Luft verbrannt: Gef. C 73,31, 72,06. In Sauerstoff verbrannt: Gef. C 73,61.

aufgenommen, die Lösung mit NaCl getrocknet, filtriert und eingedampft. Vakuumdestillation des Rückstandes lieferte über 90% Reaktionsprodukt (I—IV).

2. *Kondensate mit anderen o-difunktionellen Derivaten*

Je 0,01 Mol der Komponenten wurde in einem 250 ml-NS 29-Rundkolben in 200 ml Toluol aufgenommen und das Azeotrop Toluol/Wasser über eine 20 cm lange Kolonne abdestilliert. Bei langsamen Reaktionen wurde oft mehrmals Toluol zugesetzt, bis am Siedepunkt zu erkennen war, daß kein Wasser mehr überging. Nun wurde auf 20 bis 40 ml eingeengt und langsam erkalten lassen. Trat keine Kristallisation ein, so wurde das Lösungsmittel im Vak. vollständig entfernt und der Rückstand aus anderen Lösungsmitteln umkristallisiert, oder sublimiert, wenn die Substanz thermisch stabil genug war, was im Vorversuch durch Kugelrohrdestillation kleinster Mengen ermittelt wurde. Als Lösungsmittel war in den meisten Fällen absol. Benzol geeignet, sonst mußten Chloroform, tiefsiedender Petroläther oder besser n-Hexan sowie Gemische mit Benzol oder Toluol verwendet werden. Da sich viele so erhaltene Substanzen an der Luft veränderten, wurden sie sofort eingeschmolzen und waren dann haltbar, bei einigen aber wurde die Zersetzung nur einige Tage lang verzögert. Die Ausbeuten betrugen zwischen 10% bei gewissen borheterocyclischen Sechserringen und über 90% bei der Bildung der meisten Fünfringheterocyclen.

3. *Variante für die Kondensation luftempfindlicher Amine*

Hiebei wurden die Hydrochloride der entsprechenden Amine mit Phenylborsäure in Toluol unter Zusatz der ber. Menge Soda und Durchleiten von trockenem Stickstoff kondensiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie weiter oben beschrieben. Das entstehende NaCl wird schon bei der ersten Filtration entfernt.

4. *Untersuchung der Oxydationsempfindlichkeit von Verbindungen mit am Benzol ankondensierten fünfgliedrigen Borheterocyclen*

Es wurden hiezu molare Mengen der zu prüfenden Stoffe in 0,5% Peroxyd enthaltendem feuchten Tetrahydrofuran aufgenommen, 1 Stde. verschlossen stehen gelassen und die filtrierten Lösungen an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Untersucht wurden: o-Aminophenol, sein Kondensationsprodukt mit Phenylborsäure sowie beider Schwefelanaloga.

Gefunden wurde: o-Aminophenol ist beständiger als sein Kondensationsprodukt, beide liefern die gleichen braunroten Farbstoffe. Umgekehrt ist 2-Phenyl-4,5-benzoborathiazol weniger empfindlich als o-Aminothiophenol, das rasch in das Disulfid übergeht.

Die Kristallstruktur von Zr_2Al und Hf_2Al

Von

H. Nowotny, O. Schob und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 27. Oktober 1961)

Im Zweistoff: Zr—Al bzw. Hf—Al werden zwei neue Kristallarten Zr_2Al und Hf_2Al mit $CuAl_2$-Struktur nachgewiesen; die Parameter sind: $a = 6{,}840$ bzw. $6{,}76_2$ und $c = 5{,}49_0$ bzw. $5{,}37_4$ kX·E. In den Dreistoffen: Zr—Al—Si und Hf—Al—Si besteht jeweils ein lückenloser Übergang zwischen den isotypen Phasen Zr_2Al und Zr_2Si bzw. Hf_2Al und Hf_2Si.

Im Anschluß an eine vorangegangene Arbeit[1], in der über einige neue Kristallarten in den Systemen Zr(Hf)—Al—Si berichtet wurde, konnten zwei weitere Phasen gefaßt werden. In den uns zur Verfügung stehenden Legierungen (6—12 Stdn. bei 1200° C unter Argon homogenisiert) war auf der Zr-reichen Seite (20; 25 und 30 At% Al) kein „Zr_3Al" mit Cu_3Au-Struktur[2] nachweisbar; dagegen fanden wir neben α-Zr-Mk mit den Parametern: $a = 3{,}25_0$, $c = 5{,}16_5$ kX·E und $c/a = 1{,}59_0$ eine zu $CuAl_2$ (C 16) isotype Kristallart, der demnach die Formel Zr_2Al zukommt. Die Auswertung eines Pulverdiagrammes für Legierung mit 80 At% Zr, 20 At% Al, gemäß Ansatz, geht aus Tab. 1 hervor. Die Indizierung der Interferenzen für diese neue aufgefundene Kristallart gelingt einwandfrei mit einer tetragonalen Zelle; als Gitterparameter errechnet man: $a = 6{,}84_0$, $c = 5{,}49_0$ kX·E und $c/a = 0{,}8027$. Die Intensitäten stimmen dabei mit jenen von Zr_2Si[3] vollkommen überein. Es sei bemerkt, daß Zr_2Al einen geringfügigen Homogenitätsbereich im

---

[1] *O. Schob, H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **92**, 1217 (1961).
[2] *J. H. Keeler* und *J. H. Mallery*, J. Metals **7**, 394 (1955).
[3] *H. Schachner, H. Nowotny* und *R. Machenschalk*, Mh. Chem. **84**, 677 (1953).

Zweistoff: Zr—Al besitzt. Wie zu erwarten, verkleinert sich die Zelle mit zunehmendem Al-Gehalt. Im Gegensatz dazu liegt jedoch in der Mischphase α-Zr(Al) offensichtlich ein Einlagerungstyp vor, weil die

Tabelle 1. Auswertung*) der Pulverdiagramme von Proben gemäß Ansatz Zr—Al 80/20 und Hf—Al 75/25 bezüglich der Zr_2Al bzw. Hf_2Al-Phase (Cr-Kα-Strahlung)

(*hkl*)	Zr_2Al $10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	Zr_2Al $10^3 \sin^2 \vartheta$ beob.	Hf_2Al $10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	Hf_2Al $10^3 \sin^2 \vartheta$ beob.	Int. (Zr_2Si) ber.	Int. (Zr_2Al) beob.	Int. (Hf_2Al) beob.
(110)	55,8	56,7	57,1	57,3	3,4	sss	ssss
(200)	111,6	112,6	114,2	114,2	11,4	s, K	sss
(002)	173,2	173,8	180,8	181,0	19	s	ss
(211)	182,8	183,1	187,9	187,8	112	sst	sst
(220)	223,2	224,2	228,4	229,1	5,7	sss	ss
(112)	229,0	229,2	237,9	238,0	10,7	s	ss
(310)	279,0	279,7	285,5	285,7	22	sm	s
(022)	284,8	285,2	295,0	295,2	22	sm	s
(222)	396,4	—	409,2	—	0,3	—	—
(321)	406,0	—	416,3	—	0	—	—
(400)	446,4	446,5	456,8	457,3	1,4	ssss	ssss
(312)	452,2	452,6	466,3	466,7	5,4	ss	s
(330)	502,2	502,6	513,9	514,0	6,7	ss	s
(411)	517,6	517,4	530,6	530,6	20	s	s
(213)	529,2	530,8	549,6	549,8	20	m	mst
(420)	558,0	558,5	571,0	571,6	2,6	sss	sss
(042)	619,6	620,0	637,6	637,5	7,0	s	m
(332)	675,4	675,9	694,7	695,2	15	sm	st
(004)	692,8	693,1	723,2	723,7	3,8	m, K	sm—d
(510)	725,4	—	742,3	740,9—753,0	0,1	—	sss—d
(422)	731,2	—	751,8		0,2	—	
(431)	740,8	—	759,0		0	—	
(114)	748,6	—	780,3	780,4	0,1	—	sss
(323)	752,4	—	780,0		0	—	
(024)	804,4	802,4—805,8	837,4	837,4	1,0	s—d, K	sss
(521)	852,4	852,6	873,1	873,1	8,3	mst—d, K	sst
(413)	864,0	864,3	892,2	892,3	8,3	sm—d	mst
(440)	892,8	—	913,6	913,4	0,6	—	ss
(512)	898,6	898,3	923,1	923,1	2,3	sss—d	ssss
(224)	916,0	916,5	951,6	951,4	1,2	ssss—d	ssss
(530)	948,6	947,7	970,7	970,7	2,8	s—d, K	ssss
(314)	971,8	971,8	—	—	5,6	m—d	—

* Die Linien des α-Zr-Mk bzw. α-Hf-Mk wurden in diese Tabelle nicht aufgenommen.

Gitterparameter im Vergleich zu reinem α-Zr größer sind. Zr_2Al schließt sich hinsichtlich Partner und Achsenverhältnis gut an die isotypen Phasen Zr_2Si, Hf_2Si und Th_2Al an. Im Dreistoff: Zr—Al—Si ließ sich dementsprechend eine lückenlose Mischkristallbildung zwischen Zr_2Al

und Zr_2Si beobachten, wie aus dem Gang der Gitterparameter in Tab. 2 klar hervorgeht. Dies ist ein weiteres Beispiel für die Austauschbarkeit von Si und Al in intermediären Phasen mit Übergangsmetallen.

Außer den bisher von uns früher schon beschriebenen Zr-Aluminiden wurde ferner noch die Existenz der Kristallarten Zr_3Al_2[4], Zr_5Al_3[5] mit

Tabelle 2. Gitterparameter der Phasen $Zr_2(Al, Si)$ bzw. $Hf_2(Al,Si)$ mit C 16-Struktur

Zr—Al—Si	a in k · XE	c	c/a	Hf—Al—Si	a in kX · E	c	c/a
80/20/0	6,840	5,490	$0{,}802_7$	70/30/0	6,762	5,361	$0{,}792_8$
75/20/5	6,800	5,446	$0{,}801_1$	75/10/15	6,680	5,215	$0{,}780_7$
70/25/5	6,788	5,446	$0{,}802_3$	65/30/5	6,574	5,188	$0{,}789_2$
80/10/10	6,686	5,435	$0{,}813_0$	67/0/33	6,470	5,188	$0{,}801_8$
70/10/20	6,652	5,386	$0{,}809_6$				
70/5/25	6,618	5,345	$0{,}807_5$				
80/0/20	6,600	5,345	$0{,}810_2$				
70/0/30	6,600	5,330	$0{,}807_6$				

D 8_8-Struktur sowie Zr_2Al_3[6] bestätigt. In den untersuchten Proben konnte dagegen die Phase Zr_5Al_3 mit T 1-Typ[7] sowie Zr_4Al_3[8] nicht gefunden werden. Auch die Kristallart Zr_2Al mit aufgefülltem NiAs-Typ trat nicht in Erscheinung[9]. Dieser Sachverhalt erklärt sich zweifellos durch die spezielle Wahl der Homogenisierungsbedingungen[10].

Hf—Al-Legierungen, die unter ganz ähnlichen Voraussetzungen wie die oben genannten hergestellt wurden, zeigen im Bereich von 15 bis 30 At% Al, gemäß Ansatz, wiederum neben α-Hf bzw. α-Hf-Mk eindeutig das Muster des C 16-Typs. Wie Tab. 1 zu erkennen gibt, besteht an diesem Befund kein Zweifel. Die Gitterparameter sind: $a = 6{,}76_2$; $c = 5{,}37_4$ kX · E; $c/a = 0{,}794_9$. Die Elementarzelle der Hf-haltigen Phase ist wiederum kleiner als jene der entsprechenden Zr-Phase, was zumeist festgestellt wird. Hf_2Al tritt ebenfalls in einem schmalen, aber röntgenographisch feststellbaren homogenen Bereich auf, und zwar liegen die Gitterkonstanten für eine Probe mit 15 At% Al bei: $a = 6{,}76_5$; $c = 5{,}422$ kX · E; $c/a = 0{,}801_4$, und für die Legierung mit

[4] *C. G. Wilson* und *F. J. Spooner*, Acta Cryst. **13**, 358 (1960).

[5] *H. Nowotny, Helga Auer-Welsbach, J. Bruss* und *A. Kohl*, Mh. Chem. **90**, 15 (1959); *C. G. Wilson, D. Sams* und *T. J. Renouf*, Acta Cryst. **12**, 947 (1959).

[6] *T. J. Renouf* und *C. A. Beevers*, Acta Cryst. **14**, 469 (1961).

[7] *L. E. Edshammar* und *S. Andersson*, Acta Chem. Scand. **14**, 223 (1960).

[8] *C. G. Wilson, D. K. Thomas* und *F. J. Spooner*, Acta Cryst. **13**, 56 (1960).

[9] *C. G. Wilson* und *D. Sams*, Acta Cryst. **14**, 71 (1961).

[10] Die Homogenisierungstemperatur für die Phase Zr_2Al mit aufgefülltem NiAs-Typ wird von *C. G. Wilson* und *D. Sams*[9] mit 600° C angegeben.

30 At% Al bei: $a = 6.76_2$; $c = 5.36_1$ kX · E; und $c/a = 0{,}7928$. Analog wie beim Zr-Dreistoff besteht auch hier ein vollständiger Übergang zwischen Hf_2Al und Hf_2Si (s. Tab. 2). Interessant ist, daß Anzeichen für die Existenz von ZrAl nicht gefunden wurden, während HfAl sich als ziemlich stabil erweist.

Diese Arbeit kam durch teilweise Unterstützung des US. Governments, Contract No. 91-591 EUC-1487 zustande, wofür wir bestens danken.

Untersuchungen über die Halogenierung von Benzalacetophenon, 1. Mitt.:

Bromierung

(Kurze, vorläufige Mitteilung)

Von

S. Y. Ambekar, S. D. Jolad und S. Rajagopal

Aus dem Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar, Süd-Indien

(Eingegangen am 23. Oktober 1961)

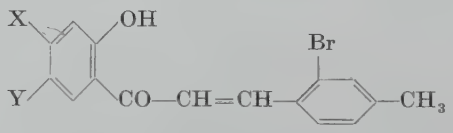
Die Bromierung von (teilweise mit Alkylgruppen verätherten) Polyhydroxychalkonen, die reaktive Hydroxylgruppen im Benzoylteil des Moleküls besitzen, wird unter kontrollierten Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit früheren Beobachtungen überein, daß die Bromsubstitution am Kern (u. zw. an der 5′-Position, falls diese frei ist) gegenüber einer Addition an der Doppelbindung bevorzugt wird, wenn die Reagentien in äquimolaren Verhältnissen zur Reaktion kommen. Mit überschüssigem Brom in Lösung oder mit flüssigem Brom finden sowohl Substitution als auch Addition statt. Eine elektronentheoretische Interpretation dieser Bevorzugung der Substitution am Kern vor der Addition an der Doppelbindung wird nun zur Diskussion gestellt.

Bekanntlich führt die Bromierung einfacher Benzalacetophenone (Chalkone) zu den durch die Addition an der Doppelbindung gebildeten Dibrom-Derivaten. Vor einiger Zeit wurde von *Jadav* und Mitarbeitern[1] im Falle von Polyhydroxy- und Polyhydroxy-methoxy-chalkonen, die reaktive Hydroxylgruppen im Benzoylteil des Moleküls besitzen, gezeigt, daß unter kontrollierten Bedingungen die Bromierung des Kernes bevorzugter als die Addition an der Doppelbindung erfolgt.

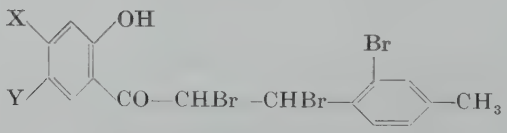
Im Zuge anderer, in unserem Laboratorium ausgeführter Arbeiten, wurde die Bromierung einiger Hydroxychalkone untersucht. So lieferte

[1] *H. P. Vanderwalla* und *G. V. Jadav*, Proc. Indian Acad. Sci. **28**, 125 (1948); *V. G. Kulkarni* und *G. V. Jadav*, J. Indian Chem. Soc. **31**, 746 (1954).

2′-Hydroxy-2-brom-4-methyl-chalkon[2] (I) bei der Bromierung mit einer äquimolaren Menge Brom (in Chloroform oder Eisessig) das erwartete α,β-Dibromid (II). Daß hierbei keine Bromsubstitution am Kern stattgefunden hat, konnte durch die Behandlung des Dibromids II mit KJ nachgewiesen werden, bei welcher das ursprüngliche Chalkon I zurückerhalten wurde. Andrerseits erhielten wir aber bei der gleichartigen Behandlung des 2′-Hydroxy-4′-methoxy-2-brom-4-methyl-chalkons[2] (III) mit einer äquimolekularen Brommenge (in Chloroform oder Eisessig) das 2,5′-Dibrom-2′-hydroxy-4′-methoxy-4-methyl-chalkon (IV). Die Struktur dieser Verbindung wurde durch die Bestimmung ihres Bromgehaltes und den Vergleich mit einer authentischen Probe, die durch Kondensation von 5-Brom-päonol[3] mit 2-Brom-4-methyl-benzaldehyd[4] dargestellt



I: X = Y = H
III: X = CH_3O, Y = H
IV: X = CH_3O, Y = Br



II: X = Y = H
V: X = CH_3O, Y = Br

wurde, gesichert. Wird jedoch dasselbe Chalkon III mit der doppelten molekularen Menge Brom behandelt, entsteht das 2,5′-Dibrom-2-hydroxy-4′-methoxy-α,β-dibrom-chalkon (V), dessen Struktur durch Umsetzung mit KJ, bei der sich das oben erwähnte, im Kern bromierte Chalkon IV bildete, sichergestellt werden konnte. Diese Versuche illustrieren die Bevorzugung der Bromierung des Kernes bei beschränkter Brommenge und das gleichzeitige Eintreten von Substitution und Addition bei größeren Brommengen. Die folgende Erklärung dieses Verhaltens wird zur Diskussion gestellt:

Bekanntlich wird sowohl die Substitution von Halogen (Brom) an aromatischen Kernen als auch dessen Addition an Doppelbindungen immer durch den Angriff eines (Brom-)Kations eingeleitet. Infolge des

[2] *S. Y. Ambekar, S. D. Jolad* und *S. Rajagopal*, in Vorbereitung.
[3] *R. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 247 (1919).
[4] *S. D. Jolad* und *S. Rajagopal*, J. Sci. Indust. Res. [India] **20** B, 359 (1961).

Vorhandenseins eines α,β-ungesättigten Carbonylsystems in den Chalkonen und der für sie folgenden Polarität (positive Partialladungen) der C-Atome der Doppelbindung wird der Angriff positiver Bromoniumionen an der Doppelbindung wenig begünstigt, und daher findet bei Einsatz beschränkter Reagensmengen keine Addition statt. Andrerseits ist die 5′-Position sowohl durch die Hydroxygruppe in 2′ als auch durch die Methoxygruppe in 4′ aktiviert, ein bevorzugtes Zentrum für den Angriff des Bromoniumions; daher wird die Substitution des Kernes der Addition vorgezogen. Bei der Anwendung von Brom in größeren molaren Verhältnissen oder bei der Anwendung von flüssigem Brom (d. h. unter forcierenden Bedingungen) finden Addition und Substitution gleichzeitig statt.

Experimenteller Teil

2′-Hydroxy-2-brom-4-methyl-α,β-dibrom-chalkon (II):

Zu der Lösung von 0,5 g 2′-Hydroxy-2-brom-4-methyl-chalkon (I) (1,5 mMol) in 8 ml Eisessig fügten wir unter kräftigem Schütteln 4 ml einer 10proz. Lösung von Brom in Eisessig (2,5 mMol). Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemp. wurde filtriert und das Kristallisat mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Eisessig wurde II als hellgelbe Rhomben (Schmp. 174° C) erhalten.

$C_{16}H_{13}Br_3O_2$. Ber. Br 50,30. Gef. Br 50,03.

0,2 g II, 0,2 g KJ, 10 ml Aceton wurden 30 Min. unter Rückfluß erwärmt, das Lösungsmittel dann abdestilliert und der feste Rückstand mit wäßriger $Na_2S_2O_3$-Lösung behandelt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Durch Kristallisation in Alkohol erhielten wir I zurück; Schmp. 130° C; Mischprobe mit I: keine Depression.

$C_{16}H_{13}BrO_2$. Ber. Br 25,23. Gef. Br 24,79.

2′-Hydroxy-4′-methoxy-2,5′-dibrom-4-methyl-chalkon (IV):

a) 0,58 g 2′-Hydroxy-4′-methoxy-2-brom-4-methyl-chalkon (III) (0,0014 Mole) in 8 ml Eisessig wurden mit 2,5 ml einer 10proz. Lösung von Brom in Eisessig (0,0015 Mole) versetzt, einige Zeit geschüttelt und dann mehrere Stdn. stehen gelassen. Das abgeschiedene Bromderivat wurde filtriert, gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert: dünne Schuppen, Schmp. 225° C.

$C_{17}H_{14}Br_2O_3$. Ber. Br 37,57. Gef. Br 37,08.

b) 1,25 g 5-Brompäonol[3] und 1,0 g 2-Brom-4-methyl-benzaldehyd, in 30 ml Alkohol gelöst, wurden unter Schütteln mit 6 ml 40proz. wäßr. KOH versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde das Gemisch mit eiskaltem Wasser verdünnt und vorsichtig angesäuert. Das abgeschiedene feste Produkt wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert: dünne Platten, Schmp. 225° C; Mischprobe mit dem unter a) erhaltenen Produkt ohne Depression.

$C_{17}H_{14}Br_2O_3$. Ber. Br 37,57. Gef. Br 37,15.

2'-Hydroxy-4'-methoxy-2,5'-dibrom-4-methyl-α,β-dibrom-chalkon (V):

0,5 g 2'Hydroxy-4'-methoxy-2-brom-4-methyl-chalkon (III) (0,00144 Mole) in 10 ml Eisessig wurden unter Schütteln mit 6 ml einer 10proz. Lösung von Brom in Eisessig (0,003 Mole) versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Nach Aufarbeitung in der üblichen Weise und Kristallisation in Eisessig wurde V in Form prismatischer Stäbchen erhalten; Schmp. 204° C.

$C_{17}H_{14}Br_4O_3$. Ber. Br 54,59. Gef. Br 54,23.

Die Behandlung von V mit KJ in siedendem Aceton in der oben angegebenen Weise liefert ein Produkt, das gleichen Schmp. wie IV hat und damit in der Mischprobe keine Depression zeigt.

$C_{17}H_{14}Br_2O_3$. Ber. Br 37,57. Gef. Br 37,18.

Über den Einfluß einer Benzoyloxygruppe in Stellung 2 des Naphthalins auf die Bromierung des Naphthalinkernes

Kurze Mitteilung

Von

Lidia Prajer-Janczewska

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Wrocław

(Eingegangen am 14. November 1961)

Bei der Einwirkung von 1 Mol Brom auf 2-Benzoyloxynaphthalin in heißer Essigsäure wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das aus einer alkalilöslichen Fraktion (Hydrolyseprodukt), aus 1-Brom-2-naphthylbenzoat vom Schmp. 100—101° [1] und 8-Brom-2-naphthylbenzoat (Prismen aus Alkohol, Schmp. 141—142°) bestand. Die mit Alkali gewaschenen Ester wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol abgetrennt. Durch Verseifen der Bromnaphthylbenzoate mit alkohol.-wäßr. Alkali wurden die entsprechenden Bromhydroxynaphthaline gewonnen.

8-Brom-2-hydroxynaphthalin (Nadeln aus Ligroin, Schmp. 113—114°) ist das letzte, bisher unbekannte Monobrom-2-naphthol. Seine Konstitution wurde durch Oxydation mit Permanganat zu 3-Bromphthalsäure bewiesen. 8-Brom-2-hydroxynaphthalin läßt sich leicht mit Benzoylchlorid in Pyridin zu dem Brombenzoat verestern, aus welchem es entstanden ist. Mit p-Tosylchlorid bildet es das Tosylat, Säulen aus Methanol, Schmp. 84—85°, mit Benzolsulfonylchlorid das Besylat*, rechteckige Platten aus

[1] *S. E. Hazlet,* J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2156 (1940).

* ein „Besylat" bezeichnet einen Benzolsulfonsäureester, vgl. *L. Prajer-Janczewska,* Roczniki Chem. **34**, 733, 1489 (1960).

Methanol, Schmp. 62—63°, mit Essigsäureanhydrid das Acetat, Nadeln aus Methanol, Schmp. 63—64°, mit Diazomethan den Methyläther, Säulen aus Methanol, Schmp. 67—68°.

Die Benzoyloxygruppe verhält sich als ein o,p-dirigierender desaktivierender Substituent, wodurch in der Naphthalinreihe neue Substitutionsprodukte erhalten wurden[2].

Eine ausführlichere Mitteilung wird demnächst erscheinen.

[2] *L. Prajer-Janczewska,* Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **9**, 515 (1961).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. —.
Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38.
Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21

Fortsetzung von der II. Umschlagseite Seite

Engelbrecht, A. Zur Chemie der Selen—Stickstoffverbindungen, 3. Mitt.: Salze der Imido-diselensäure 1269

Engelbrecht, A. Zur Chemie der Selen—Stickstoffverbindungen, 4. Mitt.: Die papierchromatographische Analyse der Reaktionsprodukte von SeO_2F_2 mit NH_3 1273

Gutmann, V., und **L. Hübner.** Chloridionenübergänge in Dimethylsulfoxyd 1261

Gutmann, V., G. Mörtl und **K. Utvary.** Umsetzungen des Phenylphosphoroxy-bisanilids 1258

Hopfinger, A., und **J. Kruzel.** Über die periodische Monochlorierung höherer Paraffinkohlenwasserstoffe 1279

Nowotny, H., O. Schob und **F. Benesovsky.** Die Kristallstruktur von Zr_2Al und Hf_2Al 1300

Polansky, O. E., und **G. Derflinger.** Über Benzazole, 1. Mitt.: Berechnung der π-Elektronenstruktur der Benzazole und einiger ihrer Derivate mittels der einfachen LCAO-MO-Methode 1114

Schob, O., H. Nowotny und **F. Benesovsky.** Strukturbestimmung an einigen Phasen in den Systemen: Zr—Al—Si und Hf—Al—Si {$ZrAl_3(Si)$; ZrSi(Al), Hf(Si,Al); Zr_3Si_2; Hf_3Si_2} 1218

Spiteller, G. Der o-Effekt in den Massenspektren aromatischer Verbindungen 1147

Organische Chemie und Biochemie

Ambekar, S. Y., S. D. Jolad und **S. Rajagopal.** Studien über die Halogenierung von Benzalacetophenonen, 1. Mitt.: Bromierung (Vorläufige, kurze Mitt.) 1303

Grundschober, F., und **V. Prey.** Zur Kenntnis des Natriumsucrats, 2. Mitt. 1290

Hromatka, O., und **H. Schramek.** Über die Substitution von 4-Methyl-2,6-dioxopiperazin in Stellung 1 (1. Mitt.) 1242

Hromatka, O., und **H. Schramek.** Über die Substitution von 4-Methyl-2,6-dioxopiperazin in Stellung 1 (2. Mitt.) 1252

Klötzer, W. Neue Reaktionen am Sulfanilamid, 8. Mitt. 1212

Leitich, J. Die sauer katalysierte Umlagerung von 1-Allylcyclohexadien-(3,5)-1,2-diolen 1167

Mollin, J., J. Ševčík, J. Rubín und **E. Ružička.** Beitrag zum Studium der Hydrazidnitrile und der Amidoximhydrazide der Malonsäure sowie einiger ihrer Derivate 1201

Pailer, M., und **W. Fenzl.** Borheterocyclen, 1. Mitt. 1294

Prajer-Janczewska, Lidia. Über den Einfluß einer Benzoyloxygruppe in Stellung 2 des Naphthalins auf die Bromierung des Naphthalinkernes, (Kurze Mitteilung) 1306

Riemschneider, R., K. Brendel und **K. Preuß.** Synthese des Isolysins und Homologer, 7. Mitt.: Über Aminosäuren 1235

Riemschneider, R., und **W. Grunow.** Acylierung von Inden-Natrium in Tetrahydrofuran 1191

Riemschneider, R., und **A. Rook.** Mono- und Diacylierung des 1,3-Diaminopropans mit stereoisomeren Säurechloriden 1197

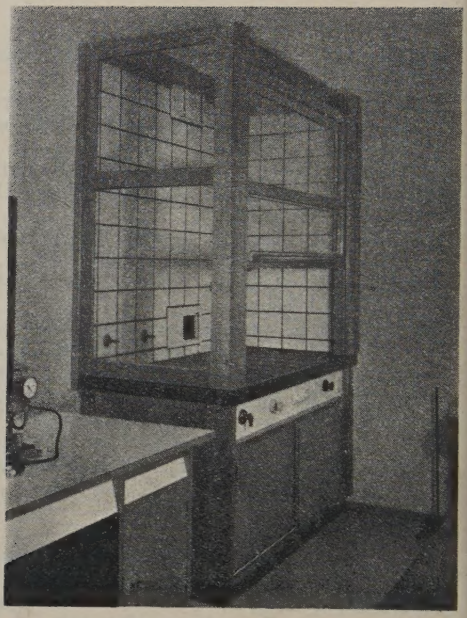
Riemschneider, R., und **A. Rook.** Zur Kenntnis der cis,trans-Asymmetrie, 7. Mitt.: Nachweis der optischen Aktivität des 1-cis,3-trans-Bis-(α-phenylcinnamoylamino)-2-phenylpropans 1227

Spiteller, G. Die Strukturbestimmung des 5,7-Dimethyl-2-amino-cumaroncarbonsäure-(3)-äthylesters mit Hilfe der Massenspektrometrie.. 1142

Zbiral, E., J. Jaz und **F. Wessely.** Ringerweiterungen an Benzochinolacetaten, 1. Mitt.: Synthese von Troponen aus Benzochinolacetaten 1155

Ziegler, E., und **E. Nölken.** Synthesen von Heterocyclen, 34. Mitt.: Über kondensierte N-Heterocyclen 1184

FILED IN STACKS



MODERNE LABORATORIUMSMÖBEL SCHAFFEN GUTES ARBEITSKLIMA

Alle Typen und Ausführungen

- in Stahlrohrrahmen
- mit Sockel oder Füßen
- furniert, mit Speziallack behandelt
- mit Kunststoffplattenbelag

HOLZVERWERTUNGSWERK NEUBERG
der
VEITSCHER MAGNESITWERKE-
ACTIEN-GESELLSCHAFT
Wien I, Schubertring 10–12, Telefon 52 36 11

Printed in Austria